

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**MARINA DUARTE MOSCKEM**

**ANÁLISE DE INCERTEZAS DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DE GÁS  
NATURAL RELATADA NAS CONDIÇÕES DE REFERÊNCIA**

**VITÓRIA  
2017**

**MARINA DUARTE MOSCKEM**

**ANÁLISE DE INCERTEZAS DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DE GÁS  
NATURAL RELATADA NAS CONDIÇÕES DE REFERÊNCIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de Termofluidos.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Ramos

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Coelho de Mattos

**VITÓRIA  
2017**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Setorial Tecnológica,  
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

M896a Mosckem, Marina Duarte, 1992-  
Análise de incertezas da vazão volumétrica de gás natural  
relatada nas condições de referência / Marina Duarte Mosckem.  
– 2017.  
77 f. : il.

Orientador: Rogério Ramos.  
Coorientador: Márcio Coelho de Mattos.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –  
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Incerteza – Avaliação. 2. Método Monte Carlo. 3. Gás –  
Escoamento – Medição. 4. Equações de Estado. 5. Vazão de  
referência. I. Ramos, Rogério. II. Mattos, Márcio Coelho de. III.  
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV.  
Título.

CDU: 621

---

**MARINA DUARTE MOSCKEM**

**ANÁLISE DE INCERTEZAS DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DE GÁS  
NATURAL RELATADA NAS CONDIÇÕES DE REFERÊNCIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de Termofluidos.

Aprovada em 07 de junho de 2017.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Rogério Ramos – Orientador  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Márcio Coelho de Mattos – Coorientador  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius R. de Castro – Examinador Interno  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes – Examinador Externo  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pela vida, inspiração, coragem e perseverança que me manteve forte e me guiou até aqui.

Aos meus pais, Sergio e Wânia, que, de forma incondicional, sempre me apoiaram e incentivaram nos estudos e na vida, pela educação que me deram e pelo grande amor e carinho.

Aos meus amigos e familiares que sempre acreditaram em meu potencial e tornaram essa jornada mais agradável e divertida. Em especial à minha irmã, Cristina, e ao meu namorado, Paulo Henrique.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rogério Ramos, e ao coorientador, Prof. Dr. Márcio Coelho de Mattos pela disposição em ajudar e por acreditarem, apoiarem e orientarem essa dissertação.

Ao Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes e ao Mestre em Engenharia Química Luis Fernando Baladão, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, pela estrutura física, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM, pelo suporte, e à CAPES pelo apoio financeiro concedido.

Por fim, agradeço aos professores membros da banca examinadora, pela disponibilidade e contribuição.

“A persistência é o menor caminho para o êxito.”  
(Charles Chaplin)

## RESUMO

A medição da produção de hidrocarbonetos é alvo de regulação especial, que prevê seu relato em base volumétrica. Tais regulações preconizam que a medição de vazão deve ser relatada a pressão e temperatura específicas, referentes a um estado termodinâmico regulamentado (referência). Quando as condições de medição são diferentes das condições de referência, a medida obtida deve ser corrigida para as condições de referência, por meio de equações termodinâmicas denominadas equações de estado, que preveem a massa específica do fluido medido em ambas as condições. Nesses casos, a medição de vazão carrega uma fração de incerteza relativa à operação de conversão, cujas variáveis são sensíveis à temperatura, à pressão e à equação de estado utilizada. O principal objetivo deste trabalho é quantificar essa parcela de incerteza quando as condições de medição estão muito distantes das condições de referência que, no Brasil, é 1 bar e 20°C. Para isso foi simulada a medição de composições típicas de gás natural a 50 bar e 4°C. Os resultados obtidos por meio de simulação Monte Carlo mostram que a conversão para as condições de referência resulta, por si só, em uma parcela de incerteza que supera 1,0 ponto percentual. É uma parcela significativamente muito elevada, especialmente se levarmos em conta que o regulamento brasileiro prescreve, por exemplo, incerteza total de 2% para medições fiscais.

**Palavras-chave:** Avaliação de Incerteza. Simulação Monte Carlo. Medição de Vazão de Gás. Condição de referência. Equações de Estado.



## ABSTRACT

It's common for regulations to require natural gas flow measurement to be reported on a volumetric basis. Therefore, the measurement should also be reported at a specific pressure and temperature, referred to as standard conditions. In Brazil, petroleum and gas measurements must comply with ANP/Inmetro Ordinance 01/2013, which states the following standard conditions: 1 bar, 20°C. When the flowing conditions are not the same as the standard ones, the measurement must be corrected for the standard condition by means of thermodynamic Equations of State – EOS. Thus, the measurement reported in the standard conditions carries a portion of uncertainty relative to this operation, whose value depends on the temperature and pressure, as well as on the chosen EOS. The main goal of the work is to evaluate this parcel of the uncertainty, especially in critical flowing conditions. Some typical natural gas compositions were selected and the following flowing conditions: 50 bar, 4°C. Results obtained by means of Monte Carlo simulation show that the measurement reported at the standard conditions carries a portion of uncertainty generally greater than 1,0 percentage points, only due to the necessary correction just commented. It's a significantly high value, especially if we take into account that Brazilian regulation states a maximum of 2% for fiscal measurements, for example.

**Keywords:** Evaluation of Uncertainty. Monte Carlo Simulation. Gas Flow Measurement. Equations of State. Flowing and Standard Conditions.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Arranjo do layout submarino - plataforma tipo Spar. Fonte: [Sá-2006]. .	20
<b>Figura 1.2:</b> Diagrama esquemático da avaliação do efeito da equação de estado na incerteza de medição de vazão nas condições de referência.....	22
<b>Figura 1.3:</b> Variáveis de entrada selecionadas para esta dissertação. ....	24
<b>Figura 3.1:</b> Diagrama esquemático para a simulação Monte Carlo.....	44
<b>Figura 3.2:</b> Distribuição típica da fração de metano se as demais frações tiverem distribuição uniforme e a fração de metano for obtida pelo fechamento do balanço.....	49
<b>Figura 3.3:</b> Esquema de composição da entrada do simulador para garantia da variabilidade. ....	52
<b>Figura 4.1:</b> Distribuição da razão de densidades quando apenas a pressão da condição de medição varia aleatoriamente, com distribuição normal. ....	58
<b>Figura 4.2:</b> Distribuição da razão de densidades quando apenas a temperatura da condição de medição varia aleatoriamente, com distribuição normal. ....	58
<b>Figura 4.3:</b> Distribuição da razão de densidades quando apenas a composição química do fluido varia aleatoriamente, com distribuição normal, em torno da composição química 03 (75% de metano).....	58
<b>Figura 4.4:</b> Distribuição da razão de densidades quando apenas a composição química do fluido varia aleatoriamente, com distribuição uniforme, em torno da composição química 03 (75% de metano).....	58
<b>Figura 4.5:</b> Distribuição da razão de densidades quando todos os parâmetros de entrada variam aleatoriamente e a pressão, temperatura e composição química segundo uma distribuição normal, em torno da composição típica 03 (75% de metano). ....	59

**Figura 4.6:** Distribuição da razão de densidades quando todos os parâmetros de entrada variam aleatoriamente, pressão e temperatura segundo uma distribuição normal e a composição química segundo uma distribuição uniforme, em torno da composição típica 03 (75% de metano). ..... 59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Faixas de aplicação do método de caracterização detalhado. ....	36
<b>Tabela 2.2:</b> Componentes considerados no desenvolvimento da GERG-2004. ....	38
<b>Tabela 2.3:</b> Lista dos 21 componentes do gás natural e as equações de estado de misturas para o modelo GERG-2008. ....	39
<b>Tabela 3.1:</b> Composições químicas avaliadas. ....	48
<b>Tabela 3.2:</b> Intervalo das classes da Figura 3.2. ....	49
<b>Tabela 3.3:</b> Incerteza relativa da massa específica nas condições de medição (%). ....	53
<b>Tabela 3.4:</b> Composições para avaliação dos modelos termodinâmicos. ....	55
<b>Tabela 3.5:</b> Resultados dos testes das EOS de PR e GERG-2008 comparados ao REFPROP. ....	56
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 01, quando as frações molares possuem distribuição normal. ....	63
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 02, quando as frações molares possuem distribuição normal. ....	64
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 03, quando as frações molares possuem distribuição normal. ....	65
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 01, quando as frações molares possuem distribuição uniforme (exceto metano). ....	66
<b>Tabela 4.5:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 02, quando as frações molares possuem distribuição uniforme (exceto metano). ....	67
<b>Tabela 4.6:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 03, quando as frações molares possuem distribuição uniforme (exceto metano). ....	68

<b>Tabela 4.7:</b> Resultados da simulação Monte Carlo para as equações GERG-2008 e Peng-Robinson, evidenciando as diferenças entre a previsão da razão de densidades e as incertezas dessa razão.....	69
<b>Tabela 4.8:</b> Diferenças observadas na aplicação das hipóteses de distribuição normal e uniforme das frações molares dos componentes do gás natural.....	70

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$ :	Coeficiente ou parâmetro de uma equação de estado Energia molar livre de Helmholtz
$b_n$ :	Constante do método detalhado – AGA08
$C_n^*$ :	Coeficiente função da composição
$c_n$ :	Constante do método detalhado – AGA08
$h$ :	Entalpia por unidade de massa
$K_{ij}$ :	Parâmetro de interação binária
$k_n$ :	Constante do método detalhado – AGA08
$n_c$ :	Número de componentes do sistema
$p$ :	Pressão
$p_c$ :	Pressão crítica
$p_i^{sat}$ :	Pressão saturada do componente $i$
$q$ :	Vazão volumétrica
$r$ :	Razão das massas específicas (ou razão de densidades)
$\bar{R}$ :	Constante universal dos gases
$s$ :	Entropia por unidade de massa
$T_c$ :	Temperatura crítica
$T_{ri}$ :	Temperatura reduzida do componente $i$
$u$ :	Energia interna por unidade de massa
$u_n$ :	Constante do método detalhado – AGA08
$\bar{x}$ :	Frações molares
$A$ :	Energia total livre de Helmholtz
$B$ :	Segundo coeficiente virial
$C$ :	Terceiro coeficiente virial Composição química do gás
$D$ :	Massa específica reduzida
$M$ :	Massa molecular
$N$ :	Número de mols da mistura
$T$ :	Temperatura
$Z$ :	Fator de compressibilidade

## Símbolos Gregos

- $\Delta$ : Faixa de variação da distribuição uniforme  
 $\mu$ : Termo relativo à média de variável aleatória  
 $\rho$ : Massa específica  
 $\sigma$ : Termo relativo ao desvio padrão de variável aleatória  
 $\nu$ : Volume específico  
 $\bar{\nu}$ : Volume específico molar  
 $\omega$ : Fator acêntrico

## Subscritos e Sobrescritos

- $i$ : Notação relacionada às variáveis iniciais do processo de conversão  
Termo relativo ao componente  $i$  da mistura  
 $m$ : Relativo às condições em que o fluido foi medido  
 $mix$ : Termo relativo à mistura  
 $n$ : Termo relativo à distribuição normal  
 $o$ : Notação relacionada às variáveis finais do processo de conversão  
 $p$ : Notação relativa às variáveis associadas ao processo de conversão  
 $r$ : Termo relativo às condições padrão de medição (referência)  
 $u$ : Termo relativo à distribuição uniforme

## Abreviaturas

- AGA: American Gas Association  
Associação Americana de Gás  
ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
BWR: Benedict-Webb-Rubin - Equação de Estado  
BWRS: Benedict-Webb-Rubin-Starling - Equação de Estado  
DVGW: German Technical and Scientific Association for Gas and Water  
Associação Alemã Técnica e Científica para Água e Gás  
ELV: Equilíbrio Líquido-Vapor  
EOS: Equation of State - Equação de Estado

GERG: Groupe Européen de Recherches Gazières  
Grupo Europeu de Pesquisa sobre o Gás

ISO: International Organization for Standardization  
Organização Internacional para Padronização

NIST: National Institute of Standards and Technology  
Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

PR: Peng-Robinson - Equação de Estado

PVT: Pressão - Volume - Temperatura

RK: Redlich-Kwong - Equação de Estado

SRK: Soave-Redlich-Kwong - Equação de Estado

UFES: Universidade Federal do Espírito Santo



## SUMÁRIO

1	Introdução .....	18
1.1	Motivação e Comentários .....	19
1.2	Objetivos do Trabalho .....	24
1.3	Revisão Bibliográfica .....	25
1.3.1	Modelos Termodinâmicos para o Gás Natural.....	25
1.3.2	Incerteza de Medição e Simulação Monte Carlo .....	26
1.4	Organização da Dissertação.....	29
2	Equações de Estado para o Gás Natural .....	30
2.1	Equações de Estado .....	30
2.2	Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) .....	31
2.3	Equação de Peng-Robinson (PR).....	33
2.4	Equação de Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS) .....	34
2.5	Equação AGA08-DC92 .....	35
2.6	Equações GERG-2004 e GERG-2008 .....	37
3	Estruturação da Simulação Monte Carlo.....	42
3.1	Simulação Monte Carlo.....	42
3.1.1	Definição das Variáveis de Entrada da Simulação Monte Carlo.....	43
3.1.2	Sobre as Distribuições da Entrada: Diretrizes .....	45
3.1.3	Sobre as Distribuições da Entrada: Dados .....	48
3.1.4	Sobre a Composição dos Dados de Entrada .....	49
3.1.5	Influência do Tamanho da Amostra de Entrada.....	52
3.2	Equações de Estado em Estudo.....	53
3.2.1	Equação de Peng-Robinson .....	54
3.2.2	Equação GERG-2008 .....	54
3.2.3	Validação dos Modelos Termodinâmicos .....	55
4	Resultados da Simulação Monte Carlo .....	57
4.1	A Distribuição de Probabilidades da Razão de Densidades.....	57
4.2	Resultados das Simulações.....	60
5	Conclusões.....	72
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	73
	Referências.....	74

# 1 Introdução

Este capítulo introdutório evidencia o contexto no qual se dá o desenvolvimento do trabalho, destacando sua motivação e seus objetivos. Apresenta-se também uma revisão bibliográfica a situar o estado da arte no assunto e, por fim, a organização do trabalho.

A medição da produção na indústria do petróleo (a envolver petróleo propriamente dito, gás natural e fluidos associados) é alvo de regulação especial em todo o mundo. No Brasil, por exemplo, a regulação principal está contida na portaria ANP/Inmetro 01/2013 [Inmetro, 2013], que estipula normas para o projeto, instalação e operação dos sistemas de medição, destinados a medir, computar, armazenar e indicar os volumes de petróleo e gás natural produzidos, injetados, processados, movimentados ou estocados, que deve ser relatado na condição padrão de medição para fins comerciais e tributários.

Devido aos grandes volumes manipulados e ao valor econômico do produto, os regulamentos dão especial atenção à incerteza com que devem ser medidos os volumes produzidos ou transferidos. O processo fica mais complexo por causa da natureza do fluido medido, composto de uma mistura bastante heterogênea de substâncias, cuja composição é variável ao longo do tempo.

Neste trabalho o foco será a medição de gás natural, uma redução de abrangência que reduz significativamente a complexidade do problema. Ainda assim a medição enfrenta grandes desafios, especialmente em campos de produção submarinos com grandes lâminas d'água. É que existe a tendência de que a medição da produção seja feita no fundo do mar, em condições de pressão muito altas, o que terminará por afetar a incerteza da medição.

Devido à compressibilidade do fluido e à solubilidade de um fluido em outro,

fenômenos que dependem do estado termodinâmico da mistura de gases, a medição do volume deve sempre estar associada a certo estado termodinâmico, apontado comumente pela pressão e pela temperatura às quais a medição está relacionada.

No Brasil, o estado termodinâmico regulamentado no qual a medição deve ser relatada, denominado condição de referência, é o seguinte: pressão de 1 bar e temperatura de 20°C. Todas as medições de produção, transporte, transferência e armazenamento devem ser relatadas nestas condições, o que é, há muito, um processo comum. A equação de estado do fluido é essencial para esta conversão. Assim, pode-se dizer que a confiabilidade da medição relatada nas condições de referência está associada ao desempenho da equação de estado do fluido. O papel deste desempenho se torna mais relevante quando as condições de medição ficam muito distantes das condições de referência.

Este trabalho não visa à avaliação do desempenho propriamente dito, de uma ou mais equações de estado, o que diz respeito à exatidão de suas previsões frente a resultados experimentais. O objetivo é apontar possíveis consequências sobre a incerteza da medição relatada nas condições de referência, quando as condições de medição são muito díspares das condições de referência.

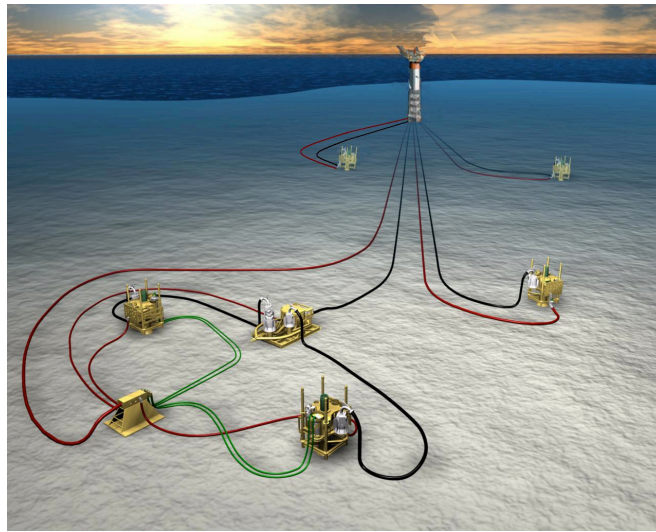
Conhecer os componentes da incerteza de cada uma das diversas previsões das equações de estado (particularmente, neste trabalho, da previsão da massa específica), torna-se importante. Este conhecimento é importante para estudos que visem a redução de seus efeitos sobre a incerteza de medição, efeitos que, certamente, dependem da composição do fluido e das constantes e variáveis das equações de estado. A mitigação destes efeitos pode se dar, por exemplo, por meio de fatores de correção e aplicação de modelos físico-matemáticos mais robustos.

## **1.1 Motivação e Comentários**

Como consequência do desenvolvimento do pré-sal e da revitalização dos ativos da Bacia de Campos (2013), a produção de petróleo em águas profundas acarretou mudanças significativas nas condições de medição de vazão dos fluidos escoados.

Desde então, por questões de eficiência e segurança, a tendência é a substituição de processos do *topside* das plataformas para sistemas submarinos de geração de energia, processamento, medição e bombeamento *subsea* na produção brasileira *offshore*.

A Figura 1.1, a seguir, apresenta esquematicamente a disposição dos equipamentos na solução submarina para a plataforma do tipo Spar.



**Figura 1.1:** Arranjo do layout submarino - plataforma tipo Spar. Fonte: [Sá-2006].

Como já apontado, a vazão volumétrica é sensível às condições de pressão e temperatura e deve ser relatada nas condições de referência [Inmetro,2013]. Assim, qualquer medição realizada em condições diferentes à padrão de medição deve ser calculada e relatada na mesma. Este cálculo é feito por meio da equação de estado do fluido objeto da medição, que estima qual é a massa específica na condição padrão de medição (referência) e na condição medida.

Levando-se em conta que a vazão mássica é a mesma em ambas as condições, aplica-se, então, a relação:

$$\rho_r \cdot q_r = \rho_m \cdot q_m \Rightarrow q_r = \frac{\rho_m}{\rho_r} \cdot q_m \quad (1.1)$$

onde  $q_r$  e  $q_m$  são as vazões volumétricas nas condições de referência e medida,

respectivamente, ao passo que  $\rho_r$  e  $\rho_m$  são as respectivas massas específicas.

Relatar a vazão volumétrica nas condições de referência utilizando a Equação (1.1) como meio de correção da medição realizada em outra condição termina por introduzir uma fonte de incerteza não diretamente relacionada à medição, mas à forma de relatar a medição feita. Acontece que, além da incerteza relativa à medição propriamente dita (dos instrumentos, por exemplo), deve-se considerar, também, a incerteza das massas específicas. Mesmo no caso em que esta propriedade seja um dos resultados da própria medição de vazão, também deverá ser corrigida para as condições de referência.

A correção da medição de vazão original para as condições de referência é um procedimento já há muito utilizado. No entanto, as condições de medição no fundo do mar, onde as pressões são muito mais altas, são consideradas extremas e estão muito distantes da condição de referência, dificultando a previsibilidade das equações de estado. É que as equações de estado mais simples são precisas para certas faixas de pressão e temperatura [Staudt-2010] e, algumas vezes, também são restritas a algum estado da mistura (gasoso, líquido ou líquido saturado) [Span-2001]. Assim, torna-se necessário avaliar melhor o que pode ocorrer quando as condições medidas são muito diferentes das condições de referência.

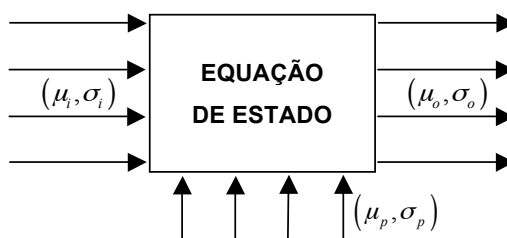
Para a medição de vazão, a equação de estado de uma mistura de substâncias pode ser entendida como um processo em que os dados de entradas são as condições medidas e as respectivas propriedades. As propriedades nas condições de referência compõem os dados de saída do processo. É importante compreender que as variáveis de entrada do processo têm uma incerteza associada, de modo que as variáveis de saída do processo também terão uma incerteza associada.

São exemplos de incerteza das variáveis de entrada e, portanto, fontes de incerteza das variáveis de saída:

- A incerteza da medição de pressão e temperatura;
- A incerteza associada à composição da mistura;
- A incerteza associada à própria medição de vazão.

Ademais, é importante considerar a incerteza relativa à própria equação de estado, que prevê as propriedades com incerteza associada, sem falar em possível erro.

A Figura 1.2 apresenta esquematicamente o processo. No modelo desenvolvido as variáveis de entrada são tomadas como variáveis aleatórias. Consequentemente, as variáveis de saída também serão variáveis aleatórias. Algumas variáveis de processo, como equilíbrio de fases e variação dinâmica de estado termodinâmico (em vez de variação quase estática), são consideradas como variáveis não controladas.



**Figura 1.2:** Diagrama esquemático da avaliação do efeito da equação de estado na incerteza de medição de vazão nas condições de referência.

Deve-se levar em conta que:

- A medição de vazão envolve, em boa medida, a modelagem da dinâmica do escoamento. Portanto, a medição volumétrica refere-se à medição nas condições do processo, ou seja, nas condições do escoamento em que se ocorreu a medição, chamada de condições de medição.
- A incerteza da vazão volumétrica relatada nas condições de medição envolve as variáveis da dinâmica do escoamento tomadas naquelas condições como, por exemplo: pressão ou diferencial de pressão, temperatura, velocidades, área ou diâmetro, entre outros.
- Ocorre que, para fins comerciais e tributários, a vazão volumétrica deve ser relatada em condições, via de regra, diferentes das condições de medição, a fim de que as medições sejam sempre comparáveis, especialmente nos fluidos compressíveis. Este estado termodinâmico padronizado em que deve ser relatada a medição de vazão volumétrica é chamada “condição de referência”.

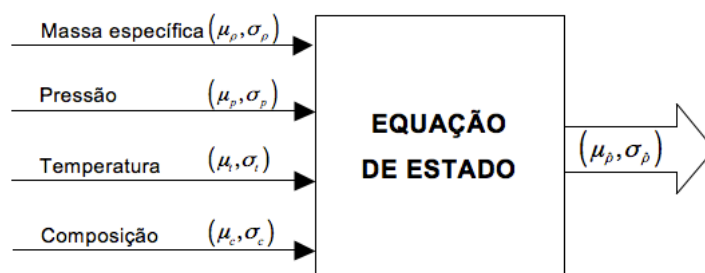
- A medição originalmente realizada nas condições de medição é relatada nas condições de referência levando-se em conta o diagrama PVT do fluido medido.
- No entanto, o próprio diagrama PVT é afetado por incertezas. Dessa forma, a incerteza da medição a ser relatada nas condições de referência não é apenas o resultado da propagação das incertezas avaliadas nas condições de medição. O processo de relatar a medida nas condições de referência gera novas fontes de incertezas, foco deste trabalho.
- Novas fontes de incertezas podem estar relacionadas, por exemplo, à composição do fluido e às variáveis consideradas nas equações de estado.
- Ainda no escoamento, a variação de estados termodinâmicos pode envolver mudança de fases (condensação de frações mais pesadas e vaporização de frações mais leves). A possibilidade de mudança de fase deve ser levada em conta tanto na técnica de medição aplicada quanto na hora de relatar esta medição.
- No escoamento de uma mistura de substâncias, além do comportamento de cada uma delas individualmente, deve-se considerar a possibilidade de dissolução de uma fase em outra, o que leva à necessidade de uma análise mais acurada a envolver a termodinâmica da mistura. É de se esperar que as incertezas do diagrama PVT da mistura sejam maiores que aquelas que envolvem cada substância individualmente, dada a quantidade maior de fontes de incerteza. Como o objetivo final do trabalho é abordar a medição multifásica, tal fonte de incerteza não pode ser desconsiderada.
- Reconhecida a importância das fontes de incerteza associadas ao diagrama PVT da mistura escoada, o trabalho tem como meta analisar a participação desta incerteza na incerteza total da medição de vazão volumétrica, relatada nas condições de referência, mas realizada em condições muito diferentes, como ocorre nas medições multifásicas realizadas no fundo do mar.

Existe, portanto, um extenso campo a explorar para uma melhor avaliação da incerteza de medição de fluidos multifásicos, especialmente em relação à medida relatada em base volumétrica e em certa condição de referência. Conhecer um pouco mais esta avaliação é a principal motivação do trabalho.

## 1.2 Objetivos do Trabalho

O objetivo geral do trabalho é analisar como a variabilidade das condições de medição (pressão, temperatura e composição) podem afetar a variabilidade da medição relatada nas condições de referência. Discute-se também como algumas variantes do processo nas condições de medição podem afetar o resultado da medição relatada nas condições de referência. Neste caso, porém, não há análise quantitativa.

Os objetivos específicos são apontados a partir da Figura 1.3, uma modificação da Figura 1.2, que visa evidenciar tais objetivos.



**Figura 1.3:** Variáveis de entrada selecionadas para esta dissertação.

São objetivos específicos do trabalho:

- Avaliar a contribuição da incerteza da pressão e da temperatura (condições de medição) na incerteza da medição de vazão volumétrica relatada nas condições de referência;
- Avaliar a contribuição da incerteza da composição do gás natural na incerteza da medição de vazão volumétrica relatada nas condições de referência;
- Discutir, com base na literatura técnico-científica disponível, como algumas variantes do processo nas condições de medição podem afetar o resultado da medição relatada nas condições de referência.



## 1.3 Revisão Bibliográfica

### 1.3.1 Modelos Termodinâmicos para o Gás Natural

A predição das propriedades termodinâmicas do gás natural é de fundamental importância para o controle de processos, projeto de equipamentos e a modelagem do equilíbrio de fase das misturas de gás natural [Dauber-2012]. Uma maneira de expressar o comportamento termodinâmico em linguagem matemática é a utilização das chamadas Equações de Estado (*Equations of State* - EOS) [Valderrama-2003].

As EOS são capazes de descrever o estado termodinâmico de um fluido, da mistura de fluidos e também o comportamento destes no equilíbrio líquido-vapor (ELV). Ainda prediz, de forma precisa, as propriedades termodinâmicas de um fluido para uma extensa faixa de temperatura, pressão e composição das fases líquida e vapor [Bertotto-2013, Staudt-2010].

A indústria de gás natural permite que diferentes tipos de EOS sejam aplicadas em suas previsões. Sua escolha depende da região do espaço termodinâmico onde o cálculo das propriedades é requerido. Por exemplo: na fase vapor, a equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) apresenta boa precisão. No entanto, para o cálculo de propriedades da relação  $p - \rho - T$  na fase líquida, uma descrição precisa pode ser obtida por equações que apresentam faixas bem restritas de temperatura, pressão e composição [Bertotto-2013]. Kunz et al. [Kunz-2007] alerta sobre inconsistências que podem ocorrer quando existe mais de uma fase, ou seja, no cálculo de equilíbrio de fases.

Dentre as diversas famílias de modelos termodinâmicos, as EOS cúbicas são amplamente comercializadas devido a sua simplicidade matemática e por fornecer valores satisfatórios para faixas de temperatura e pressão usualmente requeridas no cálculo de propriedades termodinâmicas. Nas últimas décadas, o crescente uso de recursos computacionais e *softwares* de simulação de processos, impulsionaram o aperfeiçoamento e desenvolvimento de modelos termodinâmicos.

A equação AGA-DC92, desenvolvida por Starling e Savidge (1992), é considerada a equação de estado padrão para o cálculo de propriedades termodinâmicas do gás

natural na fase gasosa [AGA-1992]. No entanto, há uma EOS mais recente que visa suprir suas deficiências. Fruto de um projeto de cooperação internacional, ela foi desenvolvida a partir da expansão da EOS GERG-2004 e é denominada GERG-2008 [Kunz-2012]. Trata-se de uma relação termodinâmica fundamental multiparamétrica de base empírica válida em qualquer combinação arbitrária ou concentração [Kunz-2007].

Em estudos recentes, Bertotto [Bertotto-2013] e Baladão [Baladão-2015] avaliaram a precisão do cálculo de propriedades termodinâmicas através do modelo GERG-2008 e compararam os resultados obtidos com dados experimentais de misturas envolvendo o gás natural e resultados obtidos a partir da tradicional EOS de Peng-Robinson.

### **1.3.2 Incerteza de Medição e Simulação Monte Carlo**

Desde o final do século XX vem crescendo a preocupação com a investigação científica da incerteza da medição, especialmente com a identificação de fontes de incerteza e de métodos a quantificá-la de forma mais precisa [Kirkup-2006]. A preocupação com a melhor quantificação da incerteza de medição de vazão acompanhou essa tendência [Upp-2002], sendo importante o papel das novas tecnologias, como a medição ultrassônica e a medição multifásica [Zheng-2014], bem como a necessidade de estimar com menor incerteza a emissão de grandes quantidades de poluentes (especialmente gases de efeitos estufa) por questões ambientais e tributárias [Levon-2015, TCEQ-2004].

A medição de vazão por meio de técnicas que levam em conta certas propriedades termodinâmicas, como a velocidade do som na medição ultrassônica, leva naturalmente à necessidade de incorporar à técnica de medição alguma equação de estado, ainda que muito simples. Foi o que ocorreu, por exemplo, com a medição ultrassônica de gás [Lunde-2001].

Com o aumento sem precedentes do preço do petróleo na passagem dos séculos XX e XXI, e com o aumento das restrições regulatórias, a exigência de melhor desempenho das equações de estado aplicadas à medição de vazão foi natural

[Watson-2000]. Com o advento da medição multifásica, em que o uso das equações de estado é ampliado para prever um maior número de parâmetros, a exigência de melhor desempenho das EOS só fez aumentar [NFOGM-2005].

A avaliação do mensurando a partir de informações variadas, com a aplicação de procedimentos cada vez mais complexos e indiretos, aumentou significativamente a avaliação da incerteza da medição, levando à necessidade, em algumas situações, de avaliar a incerteza por meio de simulações computacionais [Kacker-2007].

Diversos autores abordam a avaliação da incerteza de medição por meio de simulações computacionais. Xintao *et al.* [Xintao-2000], por exemplo, aborda o uso de algoritmos de lógica nebulosa para avaliar a incerteza de medição quando o conhecimento sobre a função densidade de probabilidade das variáveis envolvidas for escasso. Ferrero [Ferrero-2004], avançando nesta direção, aplicou um algoritmo baseado em lógica nebulosa randômica para avaliar a dinâmica da incerteza de medição em sistemas de processamento digital de sinais.

Papadopoulos [Papadopoulos-2001] avaliou a aplicação da simulação Monte Carlo na avaliação da incerteza de medição e aponta que o método, além de ser completamente compatível com os métodos convencionais de avaliação da incerteza de medição, permite avaliar melhor a incerteza de sistemas não lineares, por exemplo, levando melhor em conta as correlações entre as variáveis. looss [looss-2002] avalia, por meio de simulações computacionais, a influência das alterações do perfil de velocidade e da turbulência na incerteza de medição de vazão ultrassônica por tempo de trânsito.

Farrance e Frenkel [Farrance e Frenkel-2012] revisaram a aplicação da metodologia ISO-GUM para propagação de incerteza por meio de relações funcionais e, mais recentemente, revisaram a aplicação da simulação Monte Carlo para relações funcionais estabelecidas de forma empírica [Farrance-2014].

Na bibliografia brasileira os seguintes trabalhos foram destacados:

- A revisão sobre a avaliação de incerteza de medição realizada por Couto *et al.* [Couto-2013] é aplicada como guia no presente trabalho.

- O trabalho de Oliveira *et al.* [Oliveira-2009] sobre a confiabilidade metrológica de variáveis elétricas de células combustíveis, feita por meio de simulação Monte Carlo.

## 1.4 Organização da Dissertação

Além do capítulo introdutório, a dissertação é composta de outros quatro capítulos, como se explana:

- O capítulo 2 apresenta algumas equações de estado utilizadas para a previsão de propriedades de substâncias, especialmente a massa específica, em diversos estados termodinâmicos.
- O capítulo 3 descreve o processo aplicado para a simulação Monte Carlo envolvendo as duas equações de estado selecionadas, a saber: a equação de estado de Peng-Robinson, já clássica no meio industrial, e a equação de estado GERG-2008, recente e resultado de um grande projeto de cooperação internacional.
- Já o capítulo 4, sintético por sua natureza e propósito, apresenta os resultados da simulação Monte Carlo e comentários sobre outras fontes de incerteza não capturadas pela simulação.
- O capítulo 5, por fim, condensa as conclusões do trabalho, destacando sua análise final e proposições para trabalhos futuros.

## 2 Equações de Estado para o Gás Natural

Existe um grande leque de equações de estado para descrever o comportamento de substâncias puras ou misturas para a fase gasosa. Verificam-se desvios significativos quando na previsão de propriedades da fase líquida. Este capítulo apresenta, com base na literatura disponível, algumas equações de estado comumente utilizadas no cálculo das propriedades termodinâmicas para o gás natural.

### 2.1 Equações de Estado

Diversos problemas de engenharia e aplicações em geral envolvem a necessidade de prever propriedades de uma dada substância na fase líquida e/ou gasosa, sejam elas puras ou misturas. É importante ressaltar que a escolha da equação de estado é restrita à região do espaço termodinâmico onde a estimativa das propriedades é requerida. A determinação das propriedades termodinâmicas pode ser obtida a partir da aplicação de uma equação de estado que retrate o comportamento da substância (ou mistura) para as condições pré-estabelecidas de pressão, volume específico e temperatura.

De acordo com Moran e Shapiro [Moran-2011], a relação  $p - v - T$  pode ser expressa de diferentes formas: existem representações tabulares, como as tabelas de vapor; representações gráficas, como nos diagramas de superfície  $p - v - T$  e do fator de compressibilidade; e formulações analíticas, chamadas de equações de estado, particularmente convenientes para a realização das operações matemáticas necessárias ao cálculo de  $u$ ,  $h$ ,  $s$  e outras propriedades termodinâmicas.

O modelo termodinâmico mais simples presente na literatura é o modelo da equação de estado de gás perfeito ( $Z = 1$ ). Este modelo fornece uma aproximação aceitável em muitos estados, incluindo os estados em que a pressão é baixa em relação à pressão crítica e/ou a temperatura é alta em relação à temperatura crítica da

substância em estudo. No entanto, em muitos outros estados, a equação de estado de gás perfeito fornece uma aproximação pouco realística.

O desvio do comportamento da substância considerada em relação ao gás ideal é medido pelo fator de compressibilidade  $Z$ , dependente da pressão e temperatura. Para este caso, a pressão do gás pode ser calculada com a Equação (2.1) e sua massa específica pela Equação (2.2):

$$p = \frac{Z(p,T) \cdot \bar{R} \cdot T}{v} \quad (2.1)$$

$$\rho(p,T) = \frac{p \cdot M}{Z(p,T) \cdot \bar{R} \cdot T} \quad (2.2)$$

Mais de 100 equações de estado foram desenvolvidas na tentativa de melhorar a equação de estado de gás perfeito. Moran e Shapiro [Moran-2011] explicam que essas equações não são muito fundamentadas em aspectos da física básica e apresentam, em sua maioria, um caráter empírico. O domínio de aplicabilidade dessas equações é frequentemente indicado pela indicação do intervalo de pressão, ou massa específica, no qual se espera que a equação represente fielmente o comportamento  $p - v - T$ .

As equações de estado mais difundidas e empregadas na indústria são a AGA8-DC92, equação de estado baseada na composição (*compositional equation of state*), Soave-Redlich-Kwong (SKR) e Peng-Robinson (PR), equações cúbicas de estado e a equação de Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS), que se trata de uma modificação da equação de Benedict-Webb-Rubin (BWR). Nas seções a seguir, será feita uma breve apresentação destas equações, descrevendo-as sucintamente e apontando suas principais características.

## 2.2 Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

A equação SRK foi proposta por Soave em 1972 como um melhoramento da equação de Redlich-Kwong (RK), introduzida em 1949. Tsonopoulos e Heidman [Tsonopoulos-1985] alegaram que a modificação tornou-se necessária pois a

equação RK foi criada com o intuito de prever propriedades de moléculas pequenas e não polares na fase de vapor. No entanto, a equação RK se comporta de forma pouco confiável no que se diz respeito à fase líquida e, assim, não pode ser aplicada para calcular com precisão equilíbrios líquido-vapor.

A equação SRK relaciona a pressão com a temperatura e o volume específico molar ( $\bar{v} = v/M$ ), os parâmetros  $a(T)$  e  $b$  dependem da pressão crítica  $p_c$ , temperatura crítica  $T_c$  e fator acêntrico  $\omega$ . SRK é expressa da seguinte forma [Soave-1972]:

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v} + b)} \quad (2.3)$$

Os parâmetros  $a(T)$  e  $b$  são calculados a partir de parâmetros das substâncias puras:

$$a(T) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i \phi_i(T)} \cdot \sqrt{a_j \phi_j(T)} \cdot (1 - K_{ij}) \quad (2.4)$$

$$b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i \quad (2.5)$$

$$a_i = 0,42748 \cdot \frac{(\bar{R} \cdot T_{ci})^2}{p_{ci}} \quad (2.6)$$

$$b_i = 0,08664 \cdot \frac{\bar{R} \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \quad (2.7)$$

$$\phi_i = \left[ 1 + \left( 0,480 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2 \quad (2.8)$$

$$\omega_i = -1,0 - \log_{10} \left( \frac{p_i^{sat}}{p_{ci}} \right)_{T_{ri}=0,7} \quad (2.9)$$

Nas equações supracitadas,  $nc$  representa o número de componentes do sistema,  $N$  representa o número de mols da mistura,  $p_i^{sat}$  é a pressão de saturação e  $T_{ri} = T/T_{ci}$  é a temperatura reduzida do componente  $i$ .



O termo  $K_{ij}$  representa um parâmetro de interação binária entre os componentes  $i$  e  $j$  e, tem como função corrigir os desvios da idealidade apresentados por cada par de componentes da mistura. Sua determinação deve ser feita para cada par de componentes utilizando dados experimentais de equilíbrio do sistema binário correspondente.

A equação para o fator de compressibilidade  $Z(p, T)$  pode ser obtida igualando-se as Equações (2.2) e (2.3). Trata-se de um polinômio cúbico, Equação (2.10), que gera três raízes reais ou imaginárias. De acordo com Pratt [Pratt-2001], a teoria de equilíbrio de fases determina que o fator de compressibilidade para vapor corresponde à maior raiz real encontrada. Já a fase líquida corresponde à menor raiz real encontrada. A outra raiz encontrada não apresenta significado físico.

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (2.10)$$

onde  $A = \frac{a \cdot p}{\bar{R}^2 \cdot T^2}$  e  $B = \frac{b \cdot p}{\bar{R} \cdot T}$ .

Desde que foi proposta, SRK estabeleceu-se entre as mais utilizadas em simulação e modelagem termodinâmica de processos pela indústria em geral, juntamente com a equação de Peng-Robinson [Pratt-2001]. O fato dessas equações apresentarem forma polinomial e natureza cúbica com relação ao volume, explica em grande parte sua popularidade, considerando sua relativa facilidade de resolução.

## 2.3 Equação de Peng-Robinson (PR)

A equação de Peng-Robinson [Peng-1976] foi apresentada em 1976 como um melhoramento da equação de Soave-Redlich-Kwong. PR e SRK apresentam formas semelhantes, tendo como principal diferença o conjunto de dados que foram utilizados para gerar os parâmetros. Hawley e George [Hawley-2013] apontam que os parâmetros de cálculo da equação SRK foram gerados a partir de dados coletados antes de 1950, enquanto que a equação PR possui parâmetros baseados em dados compilados no início dos anos 1970. PR é expressa da seguinte maneira:

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{\bar{v}^2 + 2 \cdot \bar{v} \cdot b - b^2} \quad (2.11)$$

Os parâmetros  $a(T)$ ,  $b$  e  $\omega_i$  são calculados a partir das equações (2.4), (2.5) e (2.6), já vistas, e:

$$a_i = 0,45724 \cdot \frac{(\bar{R} \cdot T_{ci})^2}{p_{ci}} \quad (2.12)$$

$$b_i = 0,07779 \cdot \frac{\bar{R} \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \quad (2.13)$$

$$\phi_i = \left[ 1 + \left( 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2 \quad (2.14)$$

O fator de compressibilidade  $Z(p, T)$  pode ser obtido de forma análoga ao fator de compressibilidade de SRK:

$$Z^3 - Z^2(B - 1) + Z(A - 2B - 3B^2) + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (2.15)$$

onde:  $A = \frac{a \cdot p}{\bar{R}^2 \cdot T^2}$  e  $B = \frac{b \cdot p}{\bar{R} \cdot T}$ .

Klimeck *et al.* [Klimeck-1996] apontou limitações na formulação de PR em aplicações que exigem alta precisão na previsão das propriedades termodinâmicas. Seus resultados demonstram que, para o gás natural, PR apresenta deficiências na descrição das propriedades térmicas e caloríficas da região homogênea e na massa específica de líquido saturado. Em contrapartida, para o cálculo das pressões de vapor e composição da fase de equilíbrio de misturas, o uso das equações de estado cúbicas, tanto PR quanto SRK, é confiável. A superioridade na aplicação de uma em relação a outra varia de acordo com o sistema em estudo e com as condições operacionais empregadas.

## 2.4 Equação de Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS)

A equação de Benedict-Webb-Rubin-Starling aparece como a modificação da primeira equação de Benedict, Webb e Rubin, publicada em 1940. BWRS tem como vantagem

sobre SRK e PR o fato de ser válida para as fases gasosa e líquida e, ainda, a disponibilidade dos coeficientes para diversas misturas de hidrocarbonetos.

De acordo com Modisette [Modisette-2000], BWRS é muito utilizada em simulações de gasodutos com hidrocarbonetos de alta massa específica ou com condensação. Ainda, é preciso um cálculo iterativo para determinar a massa específica, pois a mesma encontra-se implícita na equação.

A equação de BWRS é descrita por:

$$p = \frac{\rho \cdot \bar{R} \cdot T}{M} + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \cdot \frac{\rho^2}{M^2} + \left( b_0 RT - a_0 - \frac{d_0}{T} \right) \cdot \frac{\rho^3}{M^3} + \alpha \left( a_0 + \frac{d_0}{T} \right) \cdot \frac{\rho^6}{M^6} + \frac{c_0 \rho^3}{M^3 T^2} \left( 1 + \frac{\xi p^2}{M^2} \right) \exp \left( - \frac{\xi p^2}{M^2} \right) \quad (2.16)$$

onde os coeficientes  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$ ,  $D_0$ ,  $E_0$ ,  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $d_0$ ,  $\alpha$  e  $\xi$  são determinados empiricamente.

## 2.5 Equação AGA08-DC92

A equação de estado AGA08-DC92 de Starling e Savidge (1992), publicada pela *American Gas Association*, é utilizada para calcular o fator de compressibilidade,  $Z$ , e a massa específica do gás natural, onde os parâmetros de entrada são: temperatura, pressão e as composições dos elementos presentes no gás.

A norma é válida apenas para a fase gasosa e pode ser aplicada a uma faixa de temperatura de 143 K a 673 K a pressões de até 280 MPa, não sendo totalmente confiáveis nas condições denominadas extremas. A AGA08-DC92 é constituída basicamente por dois métodos: o método detalhado de caracterização (*detail characterization method*) e o método grosseiro (*gross characterization method*).

O método grosseiro, por sua simplicidade, é recomendado para o cálculo do fator de compressibilidade e da massa específica quando a faixa de temperaturas é de 273 K

a 328 K sob pressões de até 8,3 MPa. Este método é descrito por:

$$p = \rho \cdot R \cdot T \left[ 1 + B_{mix} d + C_{mix} d^2 \right] \quad (2.17)$$

onde  $B_{mix}$  e  $C_{mix}$  são o segundo e terceiro coeficiente virial da mistura, que não considera a composição detalhada, respectivamente.

Em contrapartida, quando há necessidade de utilizar uma equação mais abrangente e/ou com menor grau de incerteza, o uso do método detalhado de caracterização torna-se apropriado. A Tabela 2.1 demonstra as faixas e incertezas típicas deste método [AGA-1992].

**Tabela 2.1:** Faixas de aplicação do método de caracterização detalhado.

Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Incerteza (%)
$265 \leq T \leq 335$	$0 \leq p \leq 12$	$\leq 0,1$
$213 \leq T \leq 265$ ou $335 \leq T \leq 393$	$0 \leq p \leq 12$	$\leq 0,3$
$213 \leq T \leq 393$	$12 \leq p \leq 17$	$\leq 0,3$
$143 \leq T \leq 213$ ou $393 \leq T \leq 473$	$0 \leq p \leq 17$	$\leq 0,5$
$143 \leq T \leq 473$	$17 \leq p \leq 70$	$\leq 0,5$
$143 \leq T \leq 473$	$70 \leq p \leq 140$	$\leq 1,0$

Fonte: Adaptado de *American Gas Association* [AGA-1992].

O método detalhado de caracterização é descrito como:

$$p = \rho \cdot R \cdot T \left[ 1 + Bd - D \sum_{n=13}^{58} C_n^* \cdot T^{-u_n} (b_n - c_n k_n D^{k_n}) D^{b_n} \exp(-c_n D^{k_n}) \right] \quad (2.18)$$

onde  $B$  é o segundo coeficiente virial,  $C_n^*$  são os coeficientes que são função da composição e  $u_n, b_n, c_n, k_n$  são constantes do método detalhado.

Os coeficientes e constantes abordadas neste tópico, bem como o algoritmo para solução das Equações (2.17) e (2.18), encontram-se detalhados na AGA08-DC92 [AGA-1992].

## 2.6 Equações GERG-2004 e GERG-2008

A equação de estado AGA08-DC92 de Starling e Savidge (1992) é conhecida por ser bastante precisa para o cálculo de propriedades termodinâmicas do gás natural em certas condições de origem, apresentando incerteza menor ou igual a 0,1% quando  $265 \text{ K} \leq T \leq 335 \text{ K}$  e  $0 \leq p \leq 12 \text{ MPa}$ . No entanto, Kunz e Wagner [Kunz-2006] ressaltam que esta equação apresenta deficiências significativas com relação à faixa de aplicação (sendo válida somente para a fase gasosa), na incerteza das propriedades termodinâmicas do gás natural em baixas temperaturas e altas pressões e, nas misturas de composição incomum. Assim, tornou-se necessário desenvolvimento de uma nova equação de estado.

O desenvolvimento da equação de estado, denominada GERG-2004 [Kunz-2007], recebeu o suporte da *German Technical and Scientific Association for Gas and Water - DVGW* e de empresas Europeias membros da GERG (*Groupe Européen de Recherches Gazières*). A GERG-2004 pode ser aplicada em amplas faixas de temperatura, pressão e composição, sendo válida para as fases gasosa e líquida, para a região supercrítica e para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor (ELV).

A equação de estado GERG-2004 representa uma relação termodinâmica fundamental multiparamétrica de base empírica baseada no modelo de mistura de fluidos e expressa na forma reduzida de energia livre de Helmholtz,  $a = A/RT$ , como função da massa específica  $\rho$ , temperatura  $T$  e da composição  $\bar{x}$  da mistura [Kunz-2006]. O cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas multicomponentes através desta equação é fundamentado em equações desenvolvidas para misturas binárias.

Kunz e Wagner [Kunz-2006] apresentam a estrutura da GERG-2004 como:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \alpha_{0i}^r(\delta, \tau) + \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} \Delta \alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.19)$$

$$\text{onde } \delta = \frac{\rho}{\rho_r(\bar{x})} \text{ e } \tau = \frac{T_r(\bar{x})}{T}.$$

Como observado na Equação (2.19), é necessário combinar três elementos para configurar um modelo de mistura multi-fluidos, sendo a primeira parcela de gás perfeito,  $\alpha^0$ ; a segunda parcela de contribuição das substâncias puras dos componentes envolvidos,  $\sum_{i=1}^N x_i \alpha_{0i}^r(\delta, \tau)$ ; e uma outra parcela, abrangendo as funções de desvio,  $\sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} \Delta \alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$ .

Kunz e Wagner [Kunz-2012] complementam que esta equação é capaz de abranger misturas que consistem de até 18 componentes, listados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Componentes considerados no desenvolvimento da GERG-2004.

Metano	Isobutano	Hidrogênio
Nitrogênio	n-Pentano	Monóxido de Carbono
Dióxido de Carbono	Isopentano	Água
Etano	n-Hexano	Oxigênio
Propano	n-Heptano	Argônio
n-Butano	n-Octano	Hélio

Nota: Os campos em amarelo representam os principais hidrocarbonetos do gás natural, os campos em vermelho, outros hidrocarbonetos e os campos em azul, outros componentes.

Fonte: Adaptado de Kunz e Wagner [Kunz-2012].

Desde sua publicação, a equação de estado GERG-2004 continuou sendo foco de pesquisas e desenvolvimento. Em 2008, Kunz e Wagner [Kunz-2012] apresentaram a GERG-2008 como uma expansão da GERG-2004 que, em adição aos 18 componentes considerados no desenvolvimento da GERG-2004, também considera outros três componentes (n-nonano, n-decano e sulfeto de hidrogênio). Estes componentes adicionais compõem os 21 componentes listados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3:** Lista dos 21 componentes do gás natural e as equações de estado de misturas para o modelo GERG-2008.

	Substância Pura	Referência para a Equação de Estado	Faixa de Validade		N° de Termos
			Temperatura (K)	Pressão (MPa)	
Componentes Principais	Metano	Klimeck (2000)	90 a 623	300	24
	Nitrogênio	Klimeck (2000)	63 a 700	300	24
	Dióxido de Carbono	Klimeck (2000)	216 <sup>b</sup> a 900	300	24
	Etano	Klimeck (2000)	90 a 623	300	24
Componentes Secundários	Propano	Span e Wagner (2003)	85 a 623	100	12
	n-Butano	Span e Wagner (2003)	134 a 693	70	12
	Isobutano	Span e Wagner (2003)	113 a 573	37	12
	n-Pentano	Span e Wagner (2003)	143 a 573	70	12
	Isopentano	Lemmon e Span (2006)	112 a 500	35	12
	n-Hexano	Span e Wagner (2003)	177 a 548	100	12
	n-Heptano	Span e Wagner (2003)	182 a 523	100	12
	n-Octano	Span e Wagner (2003)	216 a 548	100	12
	n-Nonano	Lemmon e Span (2006)	219 a 600	800	12
	n-Decano	Lemmon e Span (2006)	243 a 645	800	12
Outros componentes	Hidrogênio	Kunz et al. (2007)	14 a 700	300	14
	Oxigênio	Span e Wagner (2003)	54 a 303	100	12
	Monóxido de Carbono	Lemmon e Span (2006)	68 a 400	100	12
	Água	Kunz et al. (2007)	273 a 1273	100	16
	Sulfeto de Hidrogênio	Lemmon e Span (2006)	187 a 760	170	12
	Hélio <sup>c</sup>	Kunz et al. (2007)	2,2 a 543	100	12
	Argônio	Span e Wagner (2003)	83 a 520	100	12

Fonte: Kunz e Wagner [Kunz-2012] <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> As referências tabeladas correspondem às equações para a parte residual da energia livre de Helmholtz das substâncias puras consideradas. Para todos os componentes, as equações de Jaeschke e Schley (1995), para a capacidade de calor isobárica no estado do gás perfeito, foram aplicadas para se obter a expressão da energia livre de Helmholtz do gás perfeito. <sup>b</sup> A equação pode ser extrapolada até 90 K a partir da temperatura do ponto triplo. <sup>c</sup> Representa Hélio-IV. O limite de temperatura inferior à equação de estado é o ponto  $\lambda$  em que ocorre a transição de hélio I para hélio II.

Kunz e Wagner [Kunz-2012] ressaltam que, a GERG-2004 e GERG-2008 possuem a mesma formulação matemática e produzem basicamente os mesmos resultados, diferenciando-se somente na abrangência de componentes disponíveis para a composição, ou seja, no número de termos de cada parcela presente na equação. Desta forma, pode-se considerar que ambas possuem o mesmo intervalo de validade e estimativas de desvio.

A faixa de validade completa do modelo é dividida em três regiões: a faixa de validade normal, a faixa de validade estendida e a extrapolação para temperaturas e pressões além da faixa de validade estendida. Já a estimativa de desvios para o desenvolvimento e avaliação da equação é baseada em dados experimentais encontrados na literatura.

A faixa de validade normal da equação de estado GERG-2008 abrange as seguintes faixas de temperatura e pressão:

$$90 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$$
$$p \leq 35 \text{ MPa}$$

Segundo Kunz e Wagner [Kunz-2012], o desvio da GERG-2008 para o cálculo da massa específica na fase gasosa é de 0,1% no intervalo de temperatura de 250 a 450 K a pressões até 35 MPa. Essa estimativa de desvio abrange uma ampla faixa de composições diferentes de gases naturais, incluindo gases ricos em nitrogênio, dióxido de carbono, etano, hidrogênio e gases naturais que contêm frações relativamente altas de gás propano e hidrocarbonetos mais pesados.

Para a fase líquida à pressões de até 40 MPa, o desvio da equação para a massa específica é cerca de 0,1% a 0,5% em muitas misturas binárias e multicomponentes. Além disso, o mesmo desvio é esperado no estado de líquido saturado para diferentes misturas na faixa de temperatura de 100 a 140 K. Neste intervalo, para muitas misturas, a comparação da massa específica experimental na fase líquida e estado de líquido saturado mostra que o desvio está na faixa de 0,1 a 0,3%. São observados desvios sistemáticos superiores a 0,3% para gases naturais com frações molares de dióxido de carbono de 0,14 ou mais [Kunz-2012].



A faixa de validade estendida abrange as seguintes faixas de temperatura e pressão:

$$60 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$$

$$p \leq 70 \text{ MPa}$$

O desvio da equação da massa específica na fase gasosa, a temperaturas e pressões fora da faixa normal de validade, está estimado em cerca de 0,2 a 0,5%. Baladão [Baladão-2015] afirma que para certas misturas, esta faixa de validade abrange temperaturas e pressões maiores que 700 K e 70 MPa, respectivamente. Os dados experimentais medidos fora da faixa normal de validade geralmente não permitem boas estimativas de desvio para outras propriedades termodinâmicas.

Ainda, de acordo com Kunz e Wagner [Kunz-2012], a equação pode ser razoavelmente utilizada fora do intervalo de validade. Como, por exemplo, os dados de massa específica (com valores de desvio questionável) para certas misturas binárias são descritos com uma incerteza de  $\pm 0,5$  a 1% sob pressões de até 100 MPa.

### 3 Estruturação da Simulação Monte Carlo

Este capítulo apresenta a forma como foi conduzida a simulação Monte Carlo. O método aplicado é denominado método da propagação de distribuição. A partir de uma composição de gás natural típica, adotou-se uma variação das frações molares ao longo do tempo para simular o que ocorre no processo de produção de petróleo. Também foi levado em conta o fato de que a temperatura e a pressão nas condições de medição carregam suas incertezas. Ademais, aponta os motivos da escolha das EOS e suas vantagens e desvantagens. A validação dos modelos termodinâmicos finaliza o capítulo.

#### 3.1 Simulação Monte Carlo

A Equação 1.1, reproduzida na Equação 3.1, é o ponto de partida para elaborar o procedimento da simulação Monte Carlo. Considerando que as condições de medição são caracterizadas pela pressão  $p_m$  e pela temperatura  $T_m$  e que as condições de referência envolvem a pressão  $p_r$  e a temperatura  $T_r$ , relatar, nas condições de referência, a medição de vazão volumétrica efetivamente realizada nas condições de medição, exige a seguinte operação:

$$\rho_r \cdot q_r = \rho_m \cdot q_m \Rightarrow q_r = \frac{\rho_m}{\rho_r} \cdot q_m \quad (3.1)$$

onde:  $q_r$  é a medição relatada nas condições de referência;

$q_m$  é o resultado da medição realizada, obviamente, nas condições de medição;

$\rho_m$  e  $\rho_r$  são as respectivas massas específicas do fluido, em cada condição.

É evidente que a massa específica e vazão são variáveis estatisticamente independentes, razão pela qual a incerteza de  $q_r$  pode ser escrita na seguinte forma:

$$\left( \frac{\Delta q_r}{q_r} \right)^2 = \left( \frac{\Delta q_m}{q_m} \right)^2 + \left( \frac{\Delta r}{r} \right)^2 \quad (3.2)$$

onde  $r = \frac{\rho_m}{\rho_r}$  é a razão das massas específicas e as razões  $\frac{\Delta q_r}{q_r}$ ,  $\frac{\Delta q_m}{q_m}$  e  $\frac{\Delta r}{r}$  são as respectivas incertezas relativas das variáveis envolvidas na operação.

A parcela  $\frac{\Delta q_m}{q_m}$  é a incerteza necessariamente relatada para o sistema de medição nas condições em que o sistema efetivamente opera. Logo, para os objetivos deste trabalho, esta é uma parcela conhecida e dispensa discussão. A parcela alvo do trabalho, e que compõe a incerteza do valor  $q_r$ , relatado nas condições de referência, é  $\frac{\Delta r}{r}$ .

Se o fluido medido for um gás perfeito puro, por exemplo, a razão  $r$  pode ser computada facilmente pela relação PVT do gás perfeito. A obtenção da relação  $r$  é um pouco mais complexa quando o fluido é uma mistura de gases com uma termodinâmica próxima a de um gás perfeito. É que, neste caso, ainda é possível, em muitos casos, ajustar uma relação funcional entre os estados termodinâmicos da condição de medição e da condição de referência.

Contudo, quando o fluido medido não se comporta como um gás perfeito, caso da medição de vazão em altas pressões, a razão  $r$  depende das previsões de massa específica feitas por equações de estado mais elaboradas, em geral disponíveis nos simuladores termodinâmicos. Neste caso, porém, o cálculo da parcela  $\frac{\Delta r}{r}$  deve envolver uma discussão mais complexa, em boa parte tratada nesta dissertação.

### 3.1.1 Definição das Variáveis de Entrada da Simulação Monte Carlo

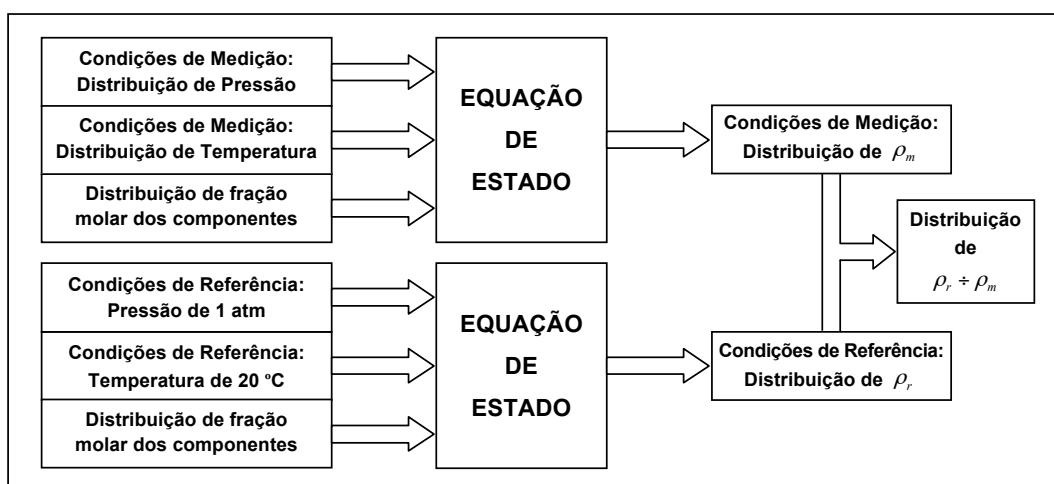
A variável de saída do modelo matemático simulado é a razão  $r = \frac{\rho_m}{\rho_r}$ , cuja distribuição de probabilidade se quer analisar. As variáveis  $\rho_m$  e  $\rho_r$  são estimadas pela equação de estado do fluido e dependem da pressão e da temperatura. A temperatura e a pressão de referência são fixadas por regulamento e, portanto, não tem incerteza. Por seu turno, a temperatura e a pressão das condições de medição são, de fato, medidas e, logo, têm uma incerteza associada.

Quando a medição de vazão ocorre em linhas de produção de gás natural, não há como garantir que a composição do fluido seja constante ao longo do tempo. Portanto, embora seja informada uma determinada composição química ao simulador termodinâmico, considerada constante até nova atualização, a composição real medida varia ao longo do tempo.

Uma forma simples de levar em conta esta variação, ao menos parcialmente, é considerar que a composição química informada ao simulador carrega uma incerteza, de forma que as previsões feitas pelo simulador carregam, além da incerteza da própria previsão da equação de estado, uma parcela de incerteza devida à variação da composição química.

Em algumas situações práticas, o processo de medição de vazão também fornece, como resultado adicional, a medição de massa específica do fluido. Este caso não é alvo de investigação no presente trabalho.

Assim, o processo de simulação proposto pode ser esquematicamente representado conforme a Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Diagrama esquemático para a simulação Monte Carlo.

O simulador da equação de estado do fluido recebe como dados de entrada um conjunto de amostras de fluido, uma distribuição de pressão e uma distribuição de temperatura nas condições de medição. Como dado de saída correspondente a esta entrada, que pode ser ativada em diversas combinações, o simulador fornece como saída uma distribuição da massa específica nas condições de medição.

Processo semelhante é realizado para as condições de referência, apenas que, neste caso, a pressão e a temperatura são constantes. A distribuição da composição química é a mesma fornecida para as condições de medição. Uma vez obtidas as distribuições das massas específicas nas condições de medição e nas condições de referência, a simulação computacional da distribuição da razão das massas específicas é facilmente realizada.

Operacionalmente, essas operações simulam o funcionamento de um computador de vazão, que estima a massa específica a partir das leituras dos transmissores de pressão e temperatura e a converte para as condições de referência, de acordo com a composição química e a equação de estado previamente configuradas.

### **3.1.2 Sobre as Distribuições da Entrada: Diretrizes**

Uma vez que a pressão e a temperatura das condições de medição resultam de um processo de medição, estabelecer uma distribuição para estas variáveis não requer decisões de maior complexidade. Basta tomar a incerteza da medição da pressão e da temperatura e associá-la a uma distribuição de probabilidade conhecida. Levando em conta que o processo de medição destas variáveis envolve a interação de diversas outras variáveis, vamos associar a elas uma distribuição normal.

Portanto, as distribuições de entrada para a temperatura e para a pressão da condição de medição serão normais, com as respectivas médias e respectivos desvios padrão. As médias serão consideradas os valores verdadeiros das variáveis, assumindo que os medidores não apresentam desvios sistemáticos em relação a eles. Os desvios padrão das distribuições serão computados a partir da incerteza dos medidores. Basta dividi-las pelo fator de abrangência a que estiverem associadas. O fator de abrangência mais comumente empregado na instrumentação industrial é 1,96, relativo a um grau de confiança de 95%.

A distribuição da composição química é mais complexa. É que, neste caso, as distribuições devem ser estabelecidas para cada fração molar do fluido medido. Quando o fluido é monocomponente não pode haver variação da composição. Quando o fluido tem poucos componentes é mais fácil avaliar as correlações entre

as diversas frações molares para, a partir destas correlações, avaliar como a distribuição de uma fração molar pode influenciar a distribuição e outra fração molar.

Se o fluido tiver apenas dois componentes, por exemplo, é claro que as frações molares são perfeitamente correlacionadas, pois a soma das frações deve sempre ser igual à unidade. No entanto, quando o fluido tem muitos componentes (no caso de gás natural adotado neste trabalho, são avaliadas dez espécies químicas distintas), como avaliar a influência da distribuição de uma fração molar sobre a distribuição das demais frações?

É preciso compreender que uma descrição estatística completa de todas as frações parciais de um fluido com muitos componentes é muito trabalhosa, ao ponto de se tornar inviável, tão inviável quanto desnecessária quando se avalia a incerteza de medição por meio da simulação Monte Carlo. É que, modernamente, existem meios computacionais de compensar esta deficiência, exatamente o que se mostraria praticamente impossível no método de avaliação de incerteza convencional, situação na qual nos restaria aplicar hipóteses simplificadoras bem mais restritivas, como desprezar uma série de componentes, ou lançar mão de relações funcionais completamente empíricas, cujos efeitos sobre a incerteza também deveriam ser avaliados.

Neste trabalho, que inicia os estudos do grupo de pesquisa nesta problemática da medição, lançaremos mão de algumas delimitações, feitas apenas para encaminhar os passos iniciais. As premissas iniciais são as seguintes:

- A análise levará em conta composições de gás natural com dez componentes, a saber: metano, etano, propano, nitrogênio, dióxido de carbono, normal-butano, isobutano, normal-pentano, isopentano e hexano;
- Como premissa, serão avaliadas três composições típicas de gás natural:
  - Composição típica 1: com fração de metano mais alta (95%);
  - Composição típica 2: com teor médio de metano (85%);
  - Composição típica 3: com teor de metano mais baixo (75%).
- A incerteza de determinada fração molar será completamente coberta pelas incertezas das frações molares menores, de forma que, mesmo inalteradas as frações

maiores que ela, será possível uma variação possível, na prática, da composição do gás. No caso da incerteza levar à possibilidade de uma fração molar negativa (o que é impossível), a violação da regra ocorrerá preferencialmente nas frações menores, e na quantidade mínima necessária;

- Se a distribuição de probabilidade de uma fração molar for uma variável aleatória contínua, de modo que a variável possa, matematicamente, assumir valores negativos, então a probabilidade desta ocorrência deverá ser desprezível (por ser desprezível na prática). Como critério de desprezível será adotada uma probabilidade de ocorrência menor que 0,01% será adotada por ora, para uma possibilidade remota de correção posterior;
- A variabilidade da maior fração molar do gás natural, relativa ao metano, será tal que corresponda a uma incerteza de aproximadamente 1%, com grau de confiança de 95%;
- Fixada a variabilidade da fração maior (metano), compatível com a incerteza de 1%, a variabilidade das demais frações será fixada, para cada distribuição de probabilidade avaliada, próxima do mínimo necessário para atender às demais condicionantes.

A última condicionante pede uma justificativa adicional. Pode-se argumentar que os comportamentos podem ser muito diferentes na realidade. A ponderação que se faz é a seguinte: o que se busca por ora não é uma precisa reprodução da necessidade prática quanto à variabilidade das frações molares. Apenas se busca avaliar se, no processo de relatar a medição nas condições de referência, esta variabilidade se mostra relevante. Se ela se mostrar relevante quando tomada em patamar menor, será relevante, sem dúvida, quando seu patamar for mais elevado. Por isto se procura mitigá-la, por ora.

Merece também um comentário particular a escolha de incerteza de 1% na fração de metano. É que possíveis comparações futuras exigirão uma contextualização mínima. Algum parâmetro deve ser fixado para esta comparação. Seria inviável, além de muito artificial, fixar a variabilidade, mesmo relativa, de todas as frações. Esta foi uma decisão necessária para iniciar os estudos, e adequada, julgou-se, para fixar uma base de comparação dos resultados obtidos por meio da simulação Monte Carlo.

### 3.1.3 Sobre as Distribuições da Entrada: Dados

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros relativos à composição química do gás natural, a serem usados para gerar os respectivos dados de entrada da simulação Monte Carlo. Estão de acordo com as diretrizes apresentadas na seção 3.1.2. Naquela tabela,  $\mu$  é média da variável,  $\sigma$  é o respectivo desvio padrão o subscritos  $n$  e  $u$  se referem às distribuições normal e uniforme, respectivamente.  $\Delta$  é a faixa de variação da distribuição uniforme, centrada na respectiva média.

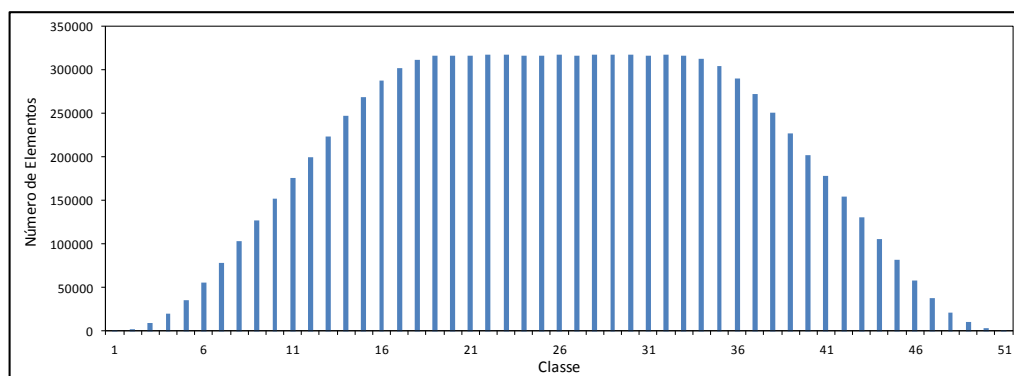
Deve-se chamar atenção para as informações relativas ao metano, cujas células estão sombreadas na tabela. A fração de metano é calculada a partir do fechamento da soma das frações molares em 100%, de modo que sua distribuição não é conhecida *a priori*, podendo apenas ser avaliada *a posteriori*. Assim, sua fração não tem a mesma distribuição das demais variáveis. No caso de as demais variáveis terem distribuição uniforme, por exemplo, a distribuição da fração do metano é semelhante àquela mostrada na Figura 3.2. É por esta razão que as informações sobre a fração de metano são mostradas em destaque. Como apontado, no caso da distribuição uniforme dão-se, para as demais frações, em vez o desvio padrão, a amplitude da respectiva faixa de variação.

**Tabela 3.1:** Composições químicas avaliadas.

Médias e desvios padrão da entrada da simulação Monte Carlo.

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO 01			COMPOSIÇÃO 02			COMPOSIÇÃO 03		
	$\mu$	$\sigma_n$	$\sigma_u$	$\mu$	$\sigma_n$	$\sigma_u$	$\mu$	$\sigma_n$	$\sigma_u$
Metano	95,00	0,4860	0,5210	85,00	0,4338	0,4587	75,00	0,3831	0,4070
COMPONENTES	$\mu$	$\sigma_n$	$\Delta_u$	$\mu$	$\sigma_n$	$\Delta_u$	$\mu$	$\sigma_n$	$\Delta_u$
Nitrogênio	1,250	0,1840	0,7000	1,500	0,0925	0,3250	2,500	0,0815	0,3050
Dióxido de Carbono	0,100	0,0240	0,1800	0,500	0,0450	0,1800	1,500	0,0400	0,1550
Etano	3,000	0,4449	1,6000	9,000	0,3770	1,3500	11,00	0,3329	1,2250
Propano	0,500	0,0592	0,4000	3,200	0,1865	0,7450	7,000	0,1645	0,6000
Normal-Butano	0,030	0,0073	0,0550	0,250	0,0225	0,0850	0,800	0,0199	0,0800
Isobutano	0,030	0,0073	0,0550	0,200	0,0054	0,0400	0,400	0,0048	0,0090
Normal-Pentano	0,020	0,0049	0,0250	0,100	0,0054	0,0190	0,600	0,0049	0,0200
Isopentano	0,020	0,0049	0,0250	0,100	0,0054	0,0190	0,500	0,0048	0,0100
Hexano	0,050	0,0122	0,0900	0,150	0,0055	0,0200	0,700	0,3829	0,0400





**Figura 3.2:** Distribuição típica da fração de metano se as demais frações tiverem distribuição uniforme e a fração de metano for obtida pelo fechamento do balanço.

Na Figura 3.2 as classes abrangem os intervalos indicados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Intervalo das classes da Figura 3.2.

Classe	Limite Inferior	Limite Superior	Classe	Limite Inferior	Limite Superior	Classe	Limite Inferior	Limite Superior
01	...	93,6309	18	94,5250	94,5809	35	95,4750	95,5309
02	93,6309	93,6868	19	94,5809	94,6368	36	95,5309	95,5868
03	93,6868	93,7426	20	94,6368	94,6926	37	95,5868	95,6426
04	93,7426	93,7985	21	94,6926	94,7485	38	95,6426	95,6985
05	93,7985	93,8544	22	94,7485	94,8044	39	95,6985	95,7544
06	93,8544	93,9103	23	94,8044	94,8603	40	95,7544	95,8103
07	93,9103	93,9662	24	94,8603	94,9162	41	95,8103	95,8662
08	93,9662	94,0221	25	94,9162	94,9721	42	95,8662	95,9221
09	94,0221	94,0779	26	94,9721	95,0279	43	95,9221	95,9779
10	94,0779	94,1338	27	95,0279	95,0838	44	95,9779	96,0338
11	94,1338	94,1897	28	95,0838	95,1397	45	96,0338	96,0897
12	94,1897	94,2456	29	95,1397	95,1956	46	96,0897	96,1456
13	94,2456	94,3015	30	95,1956	95,2515	47	96,1456	96,2015
14	94,3015	94,3574	31	95,2515	95,3074	48	96,2015	96,2574
15	94,3574	94,4132	32	95,3074	95,3632	49	96,2574	96,3132
16	94,4132	94,4691	33	95,3632	95,4191	50	96,3132	96,3691
17	94,4691	94,5250	34	95,4191	95,4750	51	96,3691	...

### 3.1.4 Sobre a Composição dos Dados de Entrada

A qualidade dos resultados de uma simulação Monte Carlo depende intrinsecamente da qualidade dos dados de entrada, de quão bem eles representam a tendência e variabilidade do caso real. Se as médias e variabilidades foram adequadamente ajusta-

das, a qualidade dos resultados dependerá, então, de quão amplo é o conjunto de dados tomado como entrada, pois quanto mais ampla for a quantidade de amostras aleatoriamente geradas, maior a probabilidade de o universo ser reproduzido por elas.

No caso desta dissertação o universo de entrada é dado pelas seguintes variáveis:

- Pressão nas condições de medição (P);
- Temperatura nas condições de medição (T);
- Composição química do gás (C), desdobrada em suas dez frações molares.

A pressão e a temperatura nas condições de referência não tem variabilidade associada, pois são referências estabelecidas por regulamento. O processo será representado pelo simulador da equação de estado do gás, sobre qual comentaremos adiante, e o resultado de saída da simulação é, como já dito, a razão de densidades  $r = \frac{\rho_m}{\rho_r}$  e o maior interesse é avaliar sua incerteza relativa  $\frac{\Delta r}{r}$ , com um grau de confiança de 95%.

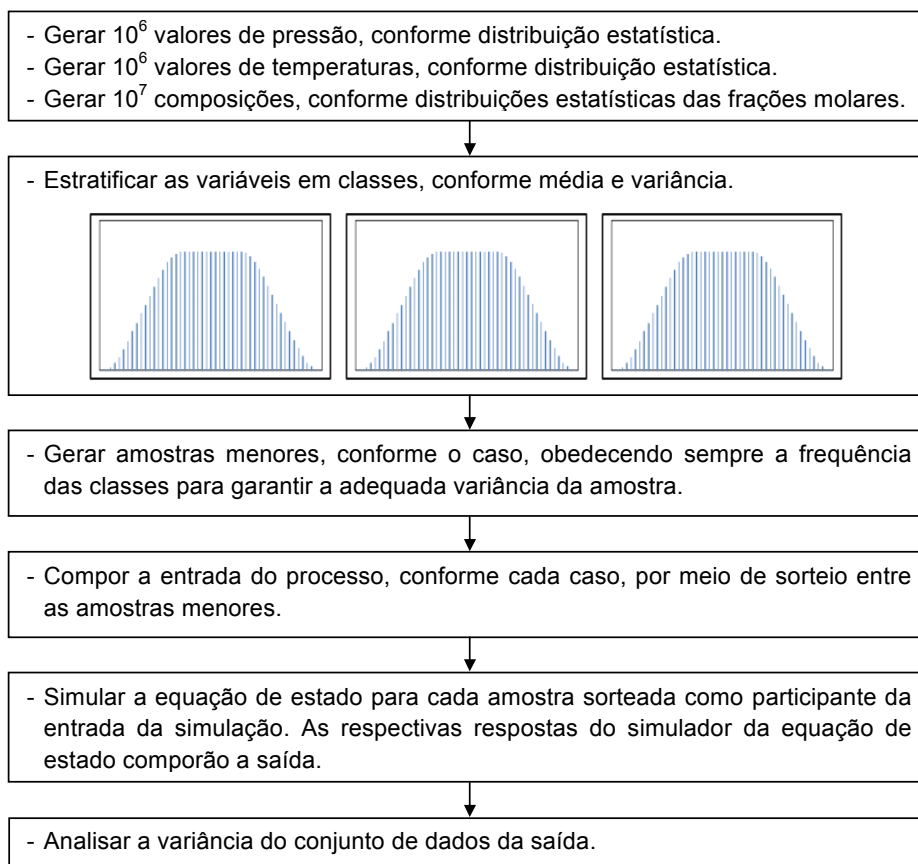
Uma combinação de mais variáveis na entrada exigirá que uma maior quantidade de amostras aleatórias seja gerada, pois só o aumento deste número pode garantir uma maior probabilidade de que as diversas combinações sejam capturadas, inclusive os efeitos das possíveis correlações entre as variáveis.

Os efeitos independentes de cada variável (P, T e C) sobre a razão  $r$  é facilmente obtida quando duas das variáveis de entrada são mantidas constantes, variando-se aleatoriamente a outra. Pode-se também avaliar o efeito composto das variáveis duas a duas e, por fim, o efeito combinado das três variáveis em conjunto. Assim, foi estabelecido o seguinte:

- Situação 01, dada pela variação da variável P, apenas: deve-se gerar  $n$  valores de pressão, normalmente distribuídos em torno da pressão nas condições de medição (50 bar). Como a incerteza de medição da pressão é de 1%, a variabilidade é bem baixa, de modo que, neste caso, fixamos  $n = 10^4$ .
- Situação 02, dada pela variação da variável T, apenas: a temperatura de medição é de 4°C, com uma incerteza de 0,1°C. O caso é bem semelhante ao da pressão, de modo que foi fixado, para esta situação,  $n = 10^4$  valores de temperatura, distribuídos normalmente em torno de 4°C, com uma incerteza de 0,1°C.

- Situação 03, dada pela variação da variável C, apenas: devido à quantidade de frações molares, com a consequente quantidade de combinações possíveis, fixamos  $n = 10^5$  valores de frações molares, fechando sua soma em 100%.
- Situação 04, dada pela variação das variáveis P e T: serão gerados vetores independentes de dimensão  $10^3$  para ambas as variáveis. Depois, para a entrada do processo, serão sorteados aleatoriamente  $n = 10^5$  pares P-T das  $10^6$  combinações possíveis.
- Situação 05, dada pela variação das variáveis P e C: serão gerados vetores independentes de dimensão  $10^3$  para a pressão e  $10^4$  para a composição. Depois, para a entrada do processo, serão sorteados aleatoriamente  $n = 10^6$  pares P-C das  $10^7$  combinações possíveis.
- Situação 06, dada pela variação das variáveis T e C: serão gerados vetores independentes de dimensão  $10^3$  para a pressão e  $10^4$  para a composição. Depois, para a entrada do processo, serão sorteados aleatoriamente  $n = 10^6$  pares T-C das  $10^7$  combinações possíveis.
- Situação 07, dada pela variação das variáveis P, T e C: serão gerados vetores independentes de dimensão  $10^3$  para a pressão e para a temperatura, e  $5 \cdot 10^3$ . Depois, para a entrada no processo, serão sorteados aleatoriamente  $n = 10^7$  pares P-T-C das  $5 \cdot 10^9$  combinações possíveis.

Na verdade, a geração dos dados de entrada será feita uma única vez. Nas amostragens seguintes haverá apenas o sorteio, conforme o tamanho da amostra desejada, levando-se em conta a distribuição de frequência entre as diversas classes do diagrama de frequência. A quantidade de dados iniciais será de  $10^7$  composições e  $10^6$  valores de pressão e temperatura. As  $10^7$  composições químicas, os  $10^6$  valores de pressão e  $10^6$  valores de temperatura serão divididos em 51 classes, de acordo com a média e variância. As amostragens, então, serão sempre feitas por sorteio entre estas classes, levando-se em conta a frequência de cada classe. Assim, pode-se garantir, embora com um número menor de amostras, que o conjunto representará sem tendência o universo da entrada. A Figura 3.3 ilustra esquematicamente este processo.



**Figura 3.3:** Esquema de composição da entrada do simulador para garantia da variabilidade.

### 3.1.5 Influência do Tamanho da Amostra de Entrada

Visando garantir a qualidade dos resultados da simulação Monte Carlo, avaliou ser necessário realizar um estudo a fim de observar o comportamento da variação da incerteza devido ao tamanho da amostra de entrada. Para isso, procedeu-se a simulação por 10 vezes a cada um dos número de pontos indicado na Tabela 3.2.

A cada simulação, as amostras de entrada foram diferentes, embora resultantes da mesma distribuição. Por isto a incerteza relativa da saída varia. A amplitude corresponde à diferença entre os valores máximo e mínimo obtidos para a incerteza relativa. Nota-se que esta amplitude foi:

- Inferior a um décimo por cento para  $n = 10^3$ ;
- Inferior a cinco centésimos por cento para  $n = 10^4$ ;

- Inferior a um centésimo cento para  $n = 10^5$ ;
- Inferior a um cinco milésimos por cento para  $n = 10^6$ .

Justifica-se assim, a escolha do universo de entrada de  $n = 10^6$  valores para a pressão e temperatura.

**Tabela 3.3:** Incerteza relativa da massa específica nas condições de medição (%).

Simulação	$n = 10^3$	$n = 10^4$	$n = 10^5$	$n = 10^6$
1	1,4259	1,4459	1,4466	1,4419
2	1,4112	1,4586	1,4441	1,4439
3	1,3780	1,4419	1,4400	1,4429
4	1,4433	1,4390	1,4468	1,4450
5	1,4362	1,4357	1,4401	1,4453
6	1,3773	1,4289	1,4438	1,4411
7	1,4380	1,4441	1,4441	1,4452
8	1,4548	1,4202	1,4444	1,4426
9	1,4652	1,4414	1,4480	1,4419
10	1,4657	1,4582	1,4478	1,4414
Amplitude	0,0883	0,0383	0,0079	0,0042

Nota: Esta tabela se refere ao caso mais crítico, a saber: 75% de metano e distribuição uniforme das frações molares.

### 3.2 Equações de Estado em Estudo

Para realização deste estudo foram selecionados dois modelos termodinâmicos para serem implementadas no software interativo de alta performance MATLAB (MATrix LABoratory), versão R2013a (8.1.0). A implementação da tradicional equação de Peng-Robinson foi realizada com base na planilha “*Thermodynamic Properties for Mixtures from the Peng-Robinson Equation of State*” em Excel do Philip Savage [Savage-1995]. Já o código para o cálculo das propriedades termodinâmicas da GERG-2008 foi gentilmente disponibilizada pelo Mestre em Engenharia Química Luis Fernando Baladão [Baladão-2015].

Ambas as equações são objeto de estudos científicos e apresentam uma série de vantagens e desvantagens, as quais são apresentadas a seguir.

### 3.2.1 Equação de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson é uma das preferidas para uso em simulações, cálculo das pressões de vapor e cálculo da composição da fase de equilíbrio de misturas devido a sua fácil implementação e baixo custo computacional exigido. Requerem ainda somente as propriedades críticas e fator acêntrico das substâncias, tornando-se adequada para sistemas binários e sistemas multicomponente.

Klimeck [Klimeck-1996] aponta limitações na formulação de PR em aplicações que exigem alta precisão na previsão de propriedades termodinâmicas e, deficiências na descrição das propriedades térmicas e caloríficas da região homogênea e na massa específica de líquido saturado.

Wei e Sadus [Wei-2000] explicam que apesar de PR prever satisfatoriamente a pressão de vapor dos componentes puros, o cálculo do volume molar ainda não é tão preciso, sendo sempre superestimado em relação a dados experimentais.

### 3.2.2 Equação GERG-2008

A equação de estado GERG-2008 foi formulada com o objetivo de ser aplicada em amplas faixas de temperatura, pressão e composição, sendo válida para as fases gasosa, líquida e para a região supercrítica. Além disso, a GERG-2008 considera 21 componentes à lista dos possíveis componentes a serem considerados na composição em estudo.

[Bertotto-2013] observou que, para misturas binárias nas regiões termodinâmicas de líquido e vapor, o modelo GERG-2008 mostra-se mais preciso que os valores calculados pelo modelo de PR. Para misturas multicomponentes os resultados obtidos pela GERG-2008 apresentaram desvios percentuais da mesma ordem e até maiores para algumas misturas quando comparado aos valores calculados por PR. Salientou ainda, que devido ao modelo GERG-2008 depender de uma série de parâmetros obtidos experimentalmente, o resultado pode ter sido influenciado pela quantidade de parâmetros utilizados.

Baladão [Baladão-2015] afirma em seu estudo que a equação de estado GERG-2008 obtém menor desvio em relação aos dados experimentais, em termos de erro relativo percentual médio em comparação à equação de PR, tanto para o cálculo de pressão quanto da massa específica para as fases líquidas (homogênea e no estado saturado) e gasosa.

### 3.2.3 Validação dos Modelos Termodinâmicos

Para validar os modelos termodinâmicos das equações de estado utilizadas, foram realizados testes considerando substância pura, no caso, metano, e duas outras composições multicomponentes de gás natural: a primeira com alto teor de metano e a segunda com médio teor de metano. Foram simuladas as massas específicas para as condições de referência (1 bar e 20°C) e condições de medição (50 bar e 4°C). Os resultados obtidos foram comparados aos resultados do programa REFPROP, desenvolvido pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [REFPROP]. As composições utilizadas constam na Tabela 3.2.

**Tabela 3.4:** Composições para avaliação dos modelos termodinâmicos.

***	Composição 01	Composição 02
Mistura Validação	Fração Molar (%)	
Metano	89,650	78,500
Etano	6,850	10,800
Propano	2,350	6,750
Nitrogênio	0,760	2,200
Dióxido de Carbono	0,335	1,600
Oxigênio	0,055	0,150

Nota: Composição 01 (alto metano) adaptada de [ISO 6142-2001].

Composição 02 (médio metano) adaptada de [GASNET-2013].

A Tabela 3.3 tabula os resultados obtidos tendo, em sua segunda coluna, os resultados do programa REFPROP versão 9.1 [REFPROP] e nas colunas seguintes, os resultados obtidos pelos códigos implementados de Peng-Robinson [Savage-1995] e GERG-2008 [Baladão-2015] com suas respectivas diferenças percentuais. Vale salientar que, nas condições simuladas, nenhum resultado foi obtido para a massa específica do líquido, apenas para a massa específica do vapor.

**Tabela 3.5:** Resultados dos testes das EOS de PR e GERG-2008 comparados ao REFPROP.

***		REFPROP - NIST	PENG ROBINSON		GERG-2008	
		$\rho$ vapor [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho$ vapor [kg/m <sup>3</sup> ]	Diferença Percentual	$\rho$ vapor [kg/m <sup>3</sup> ]	Diferença Percentual
Metano	Referência	0,6594	0,6598	0,06%	0,6594	0,00%
	Medição	39,1160	40,0788	2,46%	39,1176	0,00%
Comp. 1	Referência	0,6961	0,7348	5,56%	0,6913	-0,69%
	Medição	41,9500	46,3376	10,46%	40,7471	-2,87%
Comp. 2	Referência	0,7443	0,8311	11,66%	0,8306	11,59%
	Medição	45,7680	55,0571	20,30%	53,5282	16,96%

Nota-se, nos três casos testados, que o modelo GERG-2008 se desenha com mais precisão que o modelo de Peng-Robinson quando comparados aos resultados do REFPROP, afirmação também feita por Baladão [Baladão-2015] em seu estudo. Pode-se observar ainda, tanto em PR quanto na GERG-2008, que há uma diferença percentual que tende a aumentar quando se diminui a porcentagem de metano da composição e em condições mais extremas de temperatura e pressão.

Considerando os valores do REFPROP como referência, esse desvio percentual, para a composição 1, é de +5,56% para PR e -0,69% para GERG-2008 nas condições de referência e +10,46% para PR e -2,87% para GERG-2008 nas condições de medição. Já na composição 2, é de +11,66% para PR e 11,59% para a GERG-2008 nas condições de referência e, +20,30% para PR e +16,96% para a GERG-2008 nas condições de medição.

Como o objetivo deste trabalho não é avaliar o desempenho de uma ou mais equações de estado, e sim apontar um aspecto derivado deste desempenho, não será avaliada qual equação seria a melhor para ser trabalhada na faixa de pressão e temperatura estudada neste texto.



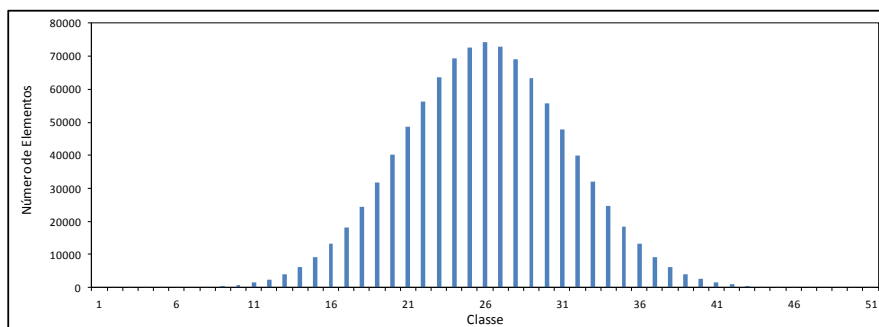
## 4 Resultados da Simulação Monte Carlo

Este capítulo apresenta os resultados da simulação Monte Carlo, segundo o procedimento apresentado no capítulo anterior. A análise dos resultados procura evidenciar a ordem de importância das variáveis de entrada na variabilidade do parâmetro de saída, qual seja, a razão entre as massas específicas do fluido medido (ou razão de densidades), nas condições de medição e nas condições de referência.

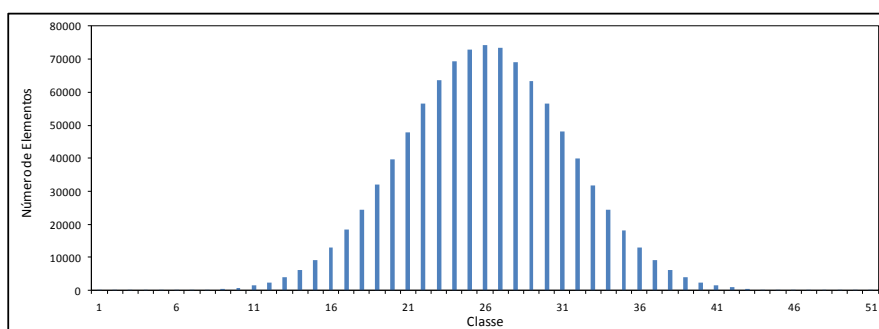
### 4.1 A Distribuição de Probabilidades da Razão de Densidades

As Figuras 4.1 a 4.6 apresentam a distribuição de frequência da razão de densidades para algumas situações específicas, a saber:

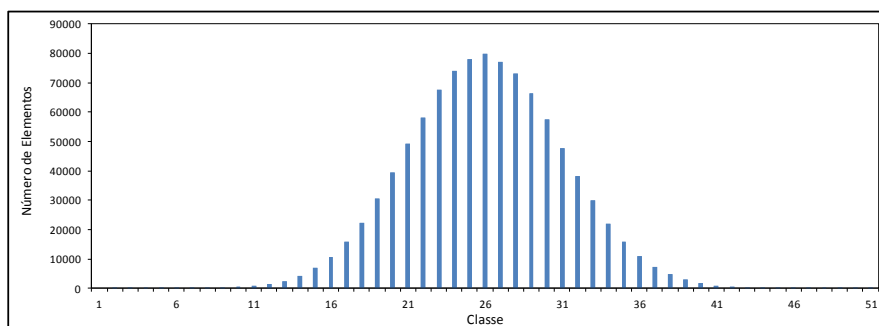
- Figura 4.1: Quando apenas a pressão da condição de medição varia aleatoriamente, segundo uma distribuição normal;
- Figura 4.2: Quando apenas a temperatura da condição de medição varia aleatoriamente, segundo uma distribuição normal;
- Figura 4.3: Quando apenas a composição química do fluido varia aleatoriamente, segundo uma distribuição normal, em torno da composição típica 03 (75% de metano);
- Figura 4.4: Quando apenas a composição química do fluido varia aleatoriamente, segundo uma distribuição uniforme, em torno da composição típica 03 (75% de metano);
- Figura 4.5: Quando todos os parâmetros de entrada variam aleatoriamente e a pressão, temperatura e composição química segundo uma distribuição normal, em torno da composição típica 03 (75% de metano);
- Figura 4.6: Quando todos os parâmetros de entrada variam aleatoriamente, a pressão e temperatura segundo uma distribuição normal e a composição química segundo uma distribuição uniforme, em torno da composição típica 03 (75% de metano).



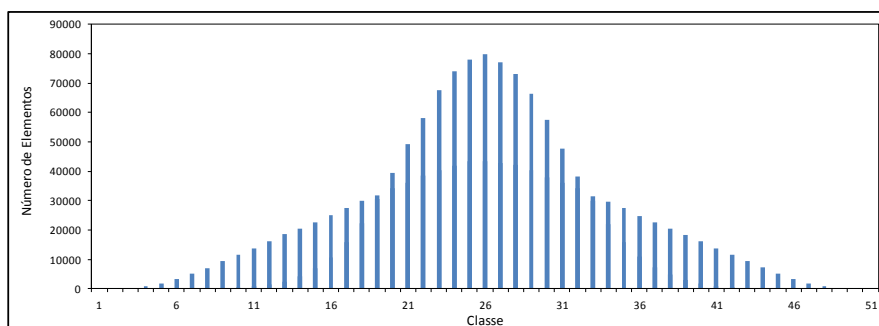
**Figura 4.1:** Distribuição da razão de densidades quando apenas a pressão da condição de medição varia aleatoriamente, com distribuição normal.



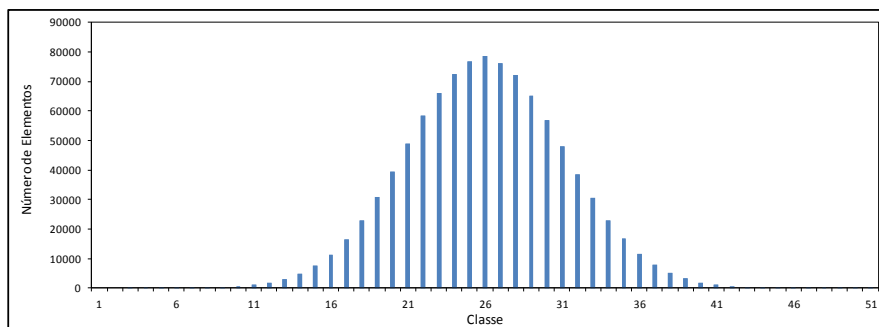
**Figura 4.2:** Distribuição da razão de densidades quando apenas a temperatura da condição de medição varia aleatoriamente, com distribuição normal.



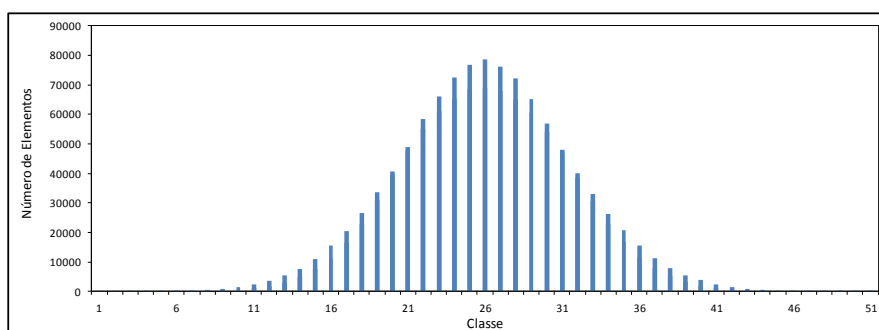
**Figura 4.3:** Distribuição da razão de densidades quando apenas a composição química do fluido varia aleatoriamente, com distribuição normal, em torno da composição química 03 (75% de metano).



**Figura 4.4:** Distribuição da razão de densidades quando apenas a composição química do fluido varia aleatoriamente, com distribuição uniforme, em torno da composição química 03 (75% de metano).



**Figura 4.5:** Distribuição da razão de densidades quando todos os parâmetros de entrada variam aleatoriamente e a pressão, temperatura e composição química seguem uma distribuição normal, em torno da composição típica 03 (75% de metano).



**Figura 4.6:** Distribuição da razão de densidades quando todos os parâmetros de entrada variam aleatoriamente, pressão e temperatura seguem uma distribuição normal e a composição química segue uma distribuição uniforme, em torno da composição típica 03 (75% de metano).

Exceto o caso da Figura 4.4, em que é clara a não normalidade da distribuição da razão de densidades, a doção de uma distribuição normal pode ser feita. Em tais caos, hipótese de normalidade passa no teste de Kolmogorov-Smirnov com uma confiança sempre superior a 95.

Para todos estes casos foi aplicada a equação de estado de Peng-Robinson, por ter apresentado, como ainda se verá, maior variabilidade da razão de densidades. As Figuras 4.3 a 4.6 apresentam o comportamento da distribuição de probabilidade para a composição típica 03 (baixo teor de metano) apenas, por uma questão de síntese e considerando que o comportamento é similar para as composições típicas 01 e 02.

As Figuras 4.1 a 4.3 apenas confirmam o que já se podia esperar, isto é, se as variáveis das condições de medição e a composição química possuem distribuição

normal, a razão de densidades também será normalmente distribuída. A expectativa é verdadeira ao menos sob a suposição de que o fluido de medição não passa, entre as condições de medição e as condições de referência, por mudanças de estado ditas supercríticas.

A Figura 4.4, ao contrário, aponta claramente que, na situação de distribuição uniforme das frações molares, não se pode garantir que a razão de densidades tenha uma distribuição de probabilidade tal que possa ser aproximada por uma curva normal. Assim, é preciso atentar para o nível de confiança com o qual se almeja trabalhar. Nestes casos, não é viável, por exemplo, apurar o desvio padrão e multiplicá-lo pelo fator de abrangência convencional de 1,96, para uma confiança de 95%. É preciso, de fato, ampliar o número de amostras e apurar:

- A média;
- A faixa de valores da razão de densidade, em torno da média, dentro da qual estão 95% dos valores desta razão.

A Figura 4.5, assim como as Figuras 4.1 a 4.3, aponta para o que normalmente se espera. Isto é, que a razão de densidade apresente distribuição normal quando todos os parâmetros de entrada variam normalmente. Já a Figura 4.6 mostra que mesmo quando as frações molares possuem distribuição uniforme, se a pressão e a temperatura apresentarem distribuição normal, a distribuição de probabilidades da razão de densidades poderá ser aproximada por uma normal, ao menos para os níveis de incerteza relativa considerados, a saber:

- Incerteza relativa da pressão de medição: 1%, média 50 bar;
- Incerteza relativa da temperatura de medição: 2,5%, média de 4°C;
- Incerteza relativa da fração de metano: 1%, média 0,75.

## 4.2 Resultados das Simulações

As Tabelas 4.1 a 4.3 apresentam a média e a incerteza, com 95% de confiança, da razão de densidades para as diversas situações apresentadas no Capítulo 3, considerando que as frações molares possuem distribuição normal. Já as Tabelas

4.4 a 4.6 apresentam a média e a incerteza, com 95% de confiança, da razão de densidades considerando que as frações molares possuem distribuição uniforme.

Os resultados obtidos para as diversas situações tratadas nas tabelas permitem concluir que:

- A incerteza da pressão na condição de medição é a variável de maior relevância para a incerteza da razão de densidades. Isto fica evidente nas situações 01 a 03 em cada uma das tabelas 4.1 a 4.6. A incerteza da massa específica prevista para a situação 01 (apenas a pressão variando) é muito maior que a incerteza prevista para esta massa específica nas situações 02 (apenas a temperatura variando) e 03 (apenas a composição variando).
- Após a variável relacionada à pressão na condição de medição, surge, como importante parâmetro a contribuir para a incerteza da razão de densidades, a incerteza da composição química. Isto também pode ser inferido das situações 01 a 03 nas tabelas 4.1 a 4.6, nas quais se vê que a variação da composição implica, para a massa específica nas condições de referência, uma incerteza, embora bem menor que aquela provocada pela pressão, significativamente maior que aquela provocada pela temperatura.
- A incerteza da temperatura é a que menos contribui para a incerteza da razão de densidades, com uma contribuição bem pequena. Embora não se afirme categoricamente que tal contribuição seja desprezível, é neste sentido que os dados apontam. A contribuição deste parâmetro na incerteza da massa específica, por exemplo, só se mostra perceptível na ordem de milésimo por cento. É o que mostra a situação 03 em cada uma das tabelas 4.1 a 4.6.
- Menor que a contribuição da incerteza da temperatura é a variação da densidade do gás na condição de referência devido à variação da composição química. Neste caso, a contribuição se mostra desprezível diante dos demais componentes de incerteza. Ainda: sua contribuição se mostra imperceptível se a incerteza da razão de densidades for expressa com exatidão de décimo de milésimo por cento, como se pode ver na situação 07 das tabelas 4.1 a 4.6 (comparar com a incerteza da razão de densidades). Isto ocorre porque a massa específica do gás na condição de referência é muito menor que sua massa específica na condição de medição.

Pode-se perguntar qual o custo computacional dos cálculos envolvidos na simulação Monte Carlo. O mais importante a ressaltar neste assunto é a grande diferença entre os tempos da simulação quando se adotam equações de estado distintas, no caso, GERG-2008 e Peng-Robinson. Para um milhão de amostras, por exemplo, os tempos das diversas simulações Monte Carlo sempre foram superiores a 50 horas, num computador DEL XPS 8900 (processador Intel i6700, 3.43 GHZ, 16 GB RAM). Para o mesmo número de amostras, mas adotando-se a equação de Peng-Robinson, os tempos de simulação, no mesmo computador, ficaram não ultrapassaram 20 minutos.

Tabela 4.1: Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 01, quando as frações molares possuem distribuição normal.

Situação	Variáveis de Entrada da Simulação			Razão de Densidades			
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Química	Equação GERG-2008		Equação de Peng-Robinson	
				$\mu$	$\Delta_{95}$	$\mu$	$\Delta_{95}$
Condições de Medição	50 (constante)	4 (constante)	Constante	2,466844e+00	*****	2,526148e+00	*****
Condições de Referência	1 (constante)	20 (constante)	Constante	4,165490e-02	*****	4,167960e-02	*****
01	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Constante	2,466853e+00 ± 2,7939e-02	1,1326%	2,526172e+00 ± 2,9026e-01	1,1490%
02	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,466844e+00 ± 1,3638e-03	0,0553%	2,526148e+00 ± 1,4444e-03	0,0572%
03	50 (constante)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466862e+00 ± 7,2702e-03	0,2947%	2,526165e+00 ± 7,9271e-03	0,3138%
04	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,466854e+00 ± 2,7970e-02	1,1338%	2,526158e+00 ± 2,9033-e03	1,1493%
05	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466870e+00 ± 2,8933e-02	1,1727%	2,526196e+00 ± 3,0052e-02	1,1896%
06	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466870e+00 ± 2,7970e-02	0,3002%	2,526168e+00 ± 8,0664e-03	0,3193%
07	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466890e+00 ± 2,9002e-02	1,1757%	2,526162e+00 ± 3,0081e-02	1,1908%
08	1 (constante)	20 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	4,165516e-02 ± 1,6272e-06	0,0039%	4,167960e-02 ± 1,8128e-06	0,0043%
Razão de densidades, considerando as situações 07 e 08				5,922171e+01 ± 1,6272e-06	1,1757%	6,060907e+01 ± 7,2173e-01	1,1908%

(\*) Metano: 95% | Etano: 3% | Propano: 0.5% | N-butano: 0.03% | Isobutano: 0.03% | N-pentano: 0.02% | Isopentano: 0.02% | Hexano: 0.05% | N<sub>2</sub>: 1.25% | CO<sub>2</sub>: 0.10%

Tabela 4.2: Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 02, quando as frações molares possuem distribuição normal.

Situação	Variáveis de Entrada da Simulação			Razão de Densidades			
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Química	Equação GERG-2008		Equação de Peng-Robinson	
				$\mu$	$\Delta_{95}$	$\mu$	$\Delta_{95}$
Condições de Medição	50 (constante)	4 (constante)	Constante	2,584022e+00	*****	2,653456e+00	*****
Condições de Referência	1 (constante)	20 (constante)	Constante	4,167940e-02	*****	4,170648e-02	*****
01	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Constante	2,584035e+00 ± 3,0703e-02	1,1882%	2,653455e+00 ± 3,2106e-02	1,2100%
02	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,584011e+00 ± 1,6279e-02	0,0630%	2,653456e+00 ± 1,7283e-02	0,0651%
03	50 (constante)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,583995e+00 ± 1,0438e-02	0,4040%	2,653487e+00 ± 1,1388e-02	0,4292%
04	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,584017e+00 ± 3,0817e-02	1,1926%	2,653466e+00 ± 3,2183e-02	1,2129%
05	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,584018e+00 ± 3,2769e-02	1,2681%	2,653517e+00 ± 3,4027e-02	1,2823%
06	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,584016e+00 ± 1,0593e-02	0,4099%	2,653481e+00 ± 1,1522e-02	0,4342%
07	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,584019e+00 ± 3,2939e-02	1,2747%	2,653466e+00 ± 3,4092e-02	1,2848%
08	1 (constante)	20 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	4,170440e-02 ± 1,9953e-06	0,0048%	4,170649e-02 ± 2,1961e-06	0,0053%
Razão de densidades, considerando as situações 07 e 08				6,196034E+01 ± 7,8982e-01	1,2747%	6,362238e+01 ± 8,1743e-01	1,2848%

(\*) Metano: 85% | Etano: 9% | Propano: 3,2% | N-butano: 0,25% | Isobutano: 0,20% | N-pentano: 0,10% | Isopentano: 0,10% | Hexano: 0,15% | N<sub>2</sub>: 1,25% | CO<sub>2</sub>: 0,10%



Tabela 4.3: Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 03, quando as frações molares possuem distribuição normal.

Situação	Variáveis de Entrada da Simulação			Razão de Densidades			
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Química	Equação GERG-2008		Equação de Peng-Robinson	
				$\mu$	$\Delta_{95}$	$\mu$	$\Delta_{95}$
Condições de Medição	50 (constante)	4 (constante)	Constante	2,793681e+00	*****	2,876770e+00	*****
Condições de Referência	1 (constante)	20 (constante)	Constante	4,171415e-02	*****	4,174418e-02	*****
01	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Constante	2,793663e+00 ± 3,6570e-01	1,3090%	2,876855e+00 ± 3,8193e-02	1,3276%
02	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,793692e+00 ± 2,1980e-01	0,0787%	2,876775e+00 ± 2.3371e-02	0,0812%
03	50 (constante)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793680e+00 ± 1,4018e-01	0,5018%	2,876822e+00 ± 1,5325e-02	0,5327%
04	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,793690e+00 ± 3,6631e-01	1,3112%	2,876800e+00 ± 3,8234e-02	1,3290%
05	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793686e+00 ± 3,9567e-01	1,4163%	2,876875e+00 ± 4,1167e-02	1,4310%
06	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793688e+00 ± 1,4136e-01	0,5060%	2,876822e+00 ± 1,5484e-02	0,5382%
07	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793691e+00 ± 3,9654e-01	1,4194%	2,876854e+00 ± 4,1172e-02	1,4312%
08	1 (constante)	20 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	4,172815e-02 ± 2,0073e-01	0,0048%	4,174419e-02 ± 2,1924e-06	0,0053%
Razão de densidades, considerando as situações 07 e 08				6,694979e+01 ± 9,5029e-01	1,4194%	6,891627e+01 ± 9,8633e-01	1,4312%

(\*) Metano: 75% | Etano: 11% | Propano: 7% | N-butano: 0,80% | Isobutano: 0,40% | N-pentano: 0,60% | Isopentano: 0,50% | Hexano: 0,70% | N<sub>2</sub>: 2,50% | CO<sub>2</sub>: 1,50%

Tabela 4.4: Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 01, quando as frações molares possuem distribuição uniforme (exceto metano).

Situação	Variáveis de Entrada da Simulação			Razão de Densidades			
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Química	Equação GERG-2008		Equação de Peng-Robinson	
				$\mu$	$\Delta_{95}$	$\mu$	$\Delta_{95}$
Condições de Medição	50 (constante)	4 (constante)	Constante	2,466844e+00	*****	2,526148e+00	*****
Condições de Referência	1 (constante)	20 (constante)	Constante	4,165490e-02	*****	4,167960e-02	*****
01	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Constante	2,466836e+00 ± 1,3606e-03	1,1301%	2,526170e+00 ± 2,8967e-01	1,1467%
02	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,466866e+00 ± 7,2630e-03	0,0552%	2,526148e+00 ± 1,4444e-03	0,0572%
03	50 (constante)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466871e+00 ± 2,8129e-02	0,2944%	2,526174e+00 ± 8,4397e-03	0,3141%
04	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,466865e+00 ± 2,9263e-02	1,1403%	2,526168e+00 ± 2,9074-03	1,1509%
05	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466817E+00 ± 7,8660e-03	1,1863%	2,526200e+00 ± 3,0359e-02	1,2018%
06	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466855e+00 ± 2,9325e-02	0,3189%	2,526166e+00 ± 8,5835e-03	0,3398%
07	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,466827e+00 ± 1,7431e-06	1,1888%	2,526190e+00 ± 3,0396e-02	1,2032%
08	1 (constante)	20 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	4,165190e-02 ± 1,7431e-06	0,0042%	4,167960e-02 ± 1,9345e-06	0,0046%
Razão de densidades, considerando as situações 07 e 08				5,922484E+01 ± 7,0405e-01	1,1888%	6,060975e+01 ± 7,2926e-01	1,2032%

(\*) Metano: 95% | Etano: 3% | Propano: 0,5% | N-butano: 0,03% | Isobutano: 0,03% | N-pentano: 0,02% | Isopentano: 0,02% | Hexano: 0,05% | N<sub>2</sub>: 1,25% | CO<sub>2</sub>: 0,10%

Tabela 4.5: Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 02, quando as frações molares possuem distribuição uniforme (exceto metano).

Situação	Variáveis de Entrada da Simulação			Razão de Densidades			
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Química	Equação GERG-2008		Equação de Peng-Robinson	
				$\mu$	$\Delta_{95}$	$\mu$	$\Delta_{95}$
Condições de Medição	50 (constante)	4 (constante)	Constante	2,584022e+00	*****	2,653456e+00	*****
Condições de Referência	1 (constante)	20 (constante)	Constante	4,167940e-02	*****	4,170648e-02	*****
01	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Constante	2,584012e+00 ± 3,0907e-02	1,1961%	2,653477e+00 ± 3,2058e-02	1,2081%
02	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,584017e+00 ± 1,6322e-02	0,0632%	2,653457e+00 ± 1,7288e-02	0,0652%
03	50 (constante)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,584027e+00 ± 1,0972e-02	0,4246%	2,653484e+00 ± 1,2028e-02	0,4533%
04	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,584049e+00 ± 3,0991e-02	1,1993%	2,653456e+00 ± 3,2150e-02	1,2116%
05	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,584024e+00 ± 3,2843e-02	1,2710%	2,653491e+00 ± 3,4363e-02	1,2950%
06	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,583999e+00 ± 1,1191e-02	0,4331%	2,653497e+00 ± 1,2169e-02	0,4586%
07	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,584028e+00	1,2830%	2,653470e+00 ± 3,4450e-02	1,2983%
08	1 (constante)	20 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	4,165340e-02 ± 2,1057e-06	0,0051%	4,170649e-02 ± 2,3229e-06	0,0056%
Razão de densidades, considerando as situações 07 e 08				6,203642e+01 ± 7,9592e-01	1,2830%	6,362247e+01 ± 8,2175e-01	1,2916%

(\*) Metano: 85% | Etano: 9% | Propano: 3,2% | N-butano: 0,25% | Isobutano: 0,20% | N-pentano: 0,10% | Isopentano: 0,10% | Hexano: 0,15% | N<sub>2</sub>: 1,25% | CO<sub>2</sub>: 0,10%

Tabela 4.6: Resultados da simulação Monte Carlo para a composição 03, quando as frações molares possuem distribuição uniforme (exceto metano).

Situação	Variáveis de Entrada da Simulação			Razão de Densidades			
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Química	Equação GERG-2008		Equação de Peng-Robinson	
				$\mu$	$\Delta_{95}$	$\mu$	$\Delta_{95}$
Condições de Medição	50 (constante)	4 (constante)	Constante	2,793681e+00	*****	2,876770e+00	*****
Condições de Referência	1 (constante)	20 (constante)	Constante	4,171415e-02	*****	4,174418e-02	*****
01	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Constante	2,793693E+00 ± 3,6589e-02	1,3097%	2,876820e+00 ± 3,8170e-02	1,3268%
02	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,793710E+00 ± 2,1912e-02	0,0784%	2,876770e+00 ± 2,3362e-02	0,0812%
03	50 (constante)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793699E+00 ± 1,3919e-02	0,4982%	2,876780e+00 ± 1,5277e-02	0,5311%
04	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Constante	2,793673E+00 ± 3,6719e-02	1,3144%	2,876834e+00 ± 3,8280e-02	1,3306%
05	Variável (50 ± 0.5)	4 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793657E+00 ± 3,9358e-02	1,4088%	2,876895e+00 ± 4,1075e-02	1,4277%
06	50 (constante)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793669E+00 ± 1,4138e-02	0,5061%	2,876803e+00 ± 1,5474e-02	0,5379%
07	Variável (50 ± 0.5)	Variável (4 ± 0.1)	Variável (*) (em torno da típica)	2,793700E+00 ± 3,9515e-03	1,4144%	2,876929e+00 ± 4,1280e-02	1,4349%
08	1 (constante)	20 (constante)	Variável (*) (em torno da típica)	4,171015E-02 ± 2,0132e-06	0,0048%	4,174419e-02 ± 2,1924e-06	0,0053%
Razão de densidades, considerando as situações 07 e 08				6,697890E+01 ± 9,4737e-01	1,4144%	6,891807e+01 ± 9,8891e-01	1,4349%

(\*) Metano: 75% | Etano: 11% | Propano: 7% | N-butano: 0,80% | Isobutano: 0,40% | N-pentano: 0,60% | Isopentano: 0,50% | Hexano: 0,70% | N<sub>2</sub>: 2,50% | CO<sub>2</sub>: 1,50%

Também é possível extrair dos resultados que a distribuição das frações molares do gás, se normal ou uniforme, possui um peso bastante limitado na incerteza da razão de densidades. No caso em que a diferença se mostra mais relevante, relativa à composição química 03 (75% de metano), a diferença na incerteza é da ordem de milésimos por cento.

Já as consequências do uso de uma ou outra equação de estado se mostram relevantes e são resumidas na Tabela 4.7, onde se pode perceber diferenças entre a previsão da razão de densidades e as diferenças entre as incertezas desta razão. No primeiro caso, a diferença é indicada em porcentagem e no segundo, em pontos percentuais.

**Tabela 4.7:** Resultados da simulação Monte Carlo para as equações GERG-2008 e Peng-Robinson, evidenciando as diferenças entre a previsão da razão de densidades e as incertezas dessa razão.

Condição	GERG-2008		Peng-Robinson		Diferença	
	$\mu_G$	$\Delta_G$	$\mu_{PR}$	$\Delta_{PR}$	$\frac{\mu_{PR} - \mu_G}{\mu_G}$	$\mu_{PR} - \mu_G$
Composição 01 Distribuição normal	59,22171	1,1757%	60,60907	1,1908%	2,3427%	0,0151 pp
Composição 01 Distribuição uniforme	59,22484	1,1888%	60,60975	1,2032%	2,3384%	0,0144 pp
Composição 02 Distribuição normal	61,96034	1,2747%	63,62238	1,2848%	2,6824%	0,0101 pp
Composição 02 Distribuição uniforme	62,03642	1,2830%	63,62247	1,2916%	2,5566%	0,0086 pp
Composição 03 Distribuição normal	66,94979	1,4194%	68,91627	1,4312%	2,9372%	0,0118 pp
Composição 03 Distribuição uniforme	66,9789	1,4144%	68,91807	1,4349%	2,8952%	0,0205 pp

Nota-se que a influência sobre a incerteza da razão de densidades ( $\mu_{PR} - \mu_G$ ) parece limitada, inferior a um décimo por cento. Mais importante, neste caso, é a diferença na previsão da razão de densidades ( $\frac{\mu_{PR} - \mu_G}{\mu_G}$ ), que pode chegar a cerca de 3%. Isso representa um valor elevado, principalmente se for considerado que trata-se de diferença de previsão, não passível de mitigação por meio da tomada de médias, por exemplo.

A diferença de previsão da razão de densidades merece comentário adicional. Mostra necessidade de que a equação estado aplicada nos computadores de vazão apresente desempenho adequado na previsão da massa específica. Do contrário, pouco ou nada adiantará impor restritos limites legais de incerteza na medição de vazão relatada nas condições de referência. Vale salientar que a avaliação do desempenho de equações de estado está mais relacionada ao campo de conhecimento da química e não é objeto de estudo desta dissertação.

A Tabela 4.8, a seguir, mostra a diferença entre os resultados quando se aplica a suposição de distribuição normal e de distribuição uniforme das frações molares. Nota-se que influência observada é da ordem de centésimo de ponto percentual.

**Tabela 4.8:** Diferenças observadas na aplicação das hipóteses de distribuição normal e uniforme das frações molares dos componentes do gás natural.

Situação Analisada		GERG-2008		Peng-Robinson		Diferença
Composição	Distribuição	$\mu_G$	$\Delta_G$	$\mu_{PR}$	$\Delta_{PR}$	$\Delta_U - \Delta_N$
01	Normal	59,22171	1,1757%	60,60907	1,1908%	0.0124 pp
	Uniforme	59,22484	1,1888%	60,60975	1,2032%	
02	Normal	61,96034	1,2747%	63,62238	1,2848%	0.0068 pp
	Uniforme	62,03642	1,2830%	63,62247	1,2916%	
03	Normal	66,94979	1,4194%	68,91627	1,4312%	0.0037 pp
	Uniforme	66,9789	1,4144%	68,91807	1,4349%	

Embora a condição de estudo seja hipotética, salienta-se que as medições de vazão em alta pressão e baixa temperatura são uma consequência natural da tendência tecnológica em curso na indústria de petróleo de, nas operações em águas profundas, transferir equipamentos de produção da superfície do mar para o leito marinho.

A avaliação quantitativa desta parcela de incerteza, presente na medida relatada nas condições de referência foi feita por meio de simulação Monte Carlo, considerando, como meio de conversão, duas equações de estado, a saber, a equação de Peng-Robinson, clássica no meio industrial, e a equação GERG-2008, mais recente.

Ainda como parte do trabalho de avaliação quantitativa da parcela adicional de incerteza (já comentada), foram consideradas, como objeto de estudo, três composições químicas típicas de gás natural, com as seguintes frações de metano (o principal componente): 95%, 85% e 75%. Como um estudo da variação temporal da composição do gás natural não estava entre os escopos do trabalho, foram adotados dois modelos hipotéticos para a variação aleatória da composição do gás, a saber:

- Frações molares variando em torno da composição típica segundo uma variável aleatória normalmente distribuída;
- Frações molares variando em torno da composição típica segundo uma variável aleatória uniformemente distribuída. Neste caso, a distribuição da fração de metano, calculada pelo fechamento do balanço das frações molares, é resultado do fechamento.

A avaliação quantitativa tomou como base uma incerteza de 1% na fração de metano, com uma confiança de 95%. A mesma incerteza foi aplicada à pressão das condições de medição. Quanto à temperatura, considerou-se uma incerteza absoluta de 0,1°C, o que, diante da temperatura de 4°C, resultou em uma incerteza de 2,5%, adotando-se também uma confiança de 95%.

Nota-se, no contexto da avaliação, um aumento de até, aproximadamente, 1.5 ponto percentual na incerteza de medição, um aumento considerável diante das restrições regulamentares quanto à incerteza de medição de vazão de fluidos na indústria do petróleo. A regulamentação brasileira, por exemplo, estabelece, (vide item 6.4.7. do Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural):

- Incerteza máxima de 1,5% para medição fiscal e de transferência de custódia;
- Incerteza máxima de 2% para a medição em sistemas de apropriação;
- Incerteza máxima de 5% para a medição de queima ou ventilação.

## 5 Conclusões

O trabalho evidencia, ao primeiro momento, que de modo geral, a conversão da medição de gás natural das condições de medição para as condições de referência podem gerar uma parcela extra de incerteza na medida final relatada. É o que se vê, por exemplo, na seção 3.1, particularmente na Equação 3.2.

Em um segundo momento o trabalho mostra que se as condições de medição estiverem muito distantes das condições de referência, essa parcela extra de incerteza pode se tornar muito significativa, como discutido no capítulo 4, particularmente nas tabelas 4.1 a 4.6. Para evidenciar isto, tomou-se para estudo a seguinte condição hipotética:

- Condição de medição: Pressão – 50 bar, Temperatura – 4°C;
- Condição de referência: Pressão – 1 bar, Temperatura – 20°C (Inmetro 01/2013).

Diante das restrições do regulamento, os resultados do trabalho evidenciam, de plano, a sua relevância, especialmente quando se trata de medição fiscal, transferência de custódia e apropriação.

No que tange à incerteza, os resultados mostram que a aplicação da equação de estado GERG-2008 ou da equação de Peng-Robinson tem efeito bastante limitado, da ordem de centésimos de ponto percentual. A diferença na previsão da razão de densidades, no entanto, é muito significativa. A previsão da equação de Peng-Robinson foi sempre mais que 2% superior à da equação GERG-2008, o que é muito, diante dos limites de incerteza do Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural. É de que questionar o que pode acontecer na aplicação de outras equações de estado.

Os resultados mostram também que a hipótese sobre a distribuição das frações molares do gás, se normal ou uniforme, tem pouco peso sobre a variabilidade da razão de den-



sidades. Nos casos avaliados a influência se mostrou perceptível apenas na ordem de poucos centésimos de ponto percentual, Tabela 4.8.

Ademais, os resultados das Tabelas 4.1 a 4.6 mostram que há uma tendência no aumento da incerteza da conversão da medição quando há diminuição na fração de metano presente na composição química. Salienta-se que, ainda, nenhuma tentativa de encontrar essa correlação foi realizada.

## 5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Há, certamente, avanços a se fazer, que são deixados como sugestões para trabalhos futuros. Alguns exemplos são:

- a) Avaliar um conjunto maior de equações de estado, o que permitiria melhor quantificação do universo em que se daria a variação da razão de densidades.
- b) Avaliar situações em que, nas condições de medição, o estado termodinâmico do fluido medido seja o de líquido saturado. Não se pode simplesmente estender as conclusões deste trabalho para essas situações.
- c) Avaliar conjuntos de dados reais para inferir, mesmo com limitações, como a composição química do gás pode variar, na linha de medição, ao longo do tempo. Ainda que isto não leve a um estudo qualitativo de maior aplicação, poderá ao menos indicar limites dentro dos quais as frações molares variam em determinada linha, poço ou campo. Por ora, apenas analisamos o caso hipotético em que a fração de metano varia 1% em torno da média.
- d) Avaliar a tendência do aumento da incerteza quando a fração de metano presente na composição química diminui, visando encontrar, se possível, uma correlação.

## Referências

[AGA-1992] AMERICAN GAS ASSOCIATION. **Compressibility Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases Report no. 8**. 2ed. Arlington, EUA, 1992.

[Baladão-2015] BALADÃO, L. F. **Avaliação da Equação de Estado GERG-2008 para o Gás Natural**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2015.

[Bertotto-2013] BERTOTTO, F. L. **Avaliação da Equação de Estado GERG-2008 para Misturas de Gás Natural**. Porto Alegre: UFRGS, 2013.

[Couto-2013] COUTO, P. R. G.; DAMASCENO, J. C.; OLIVEIRA, S. P. **Monte Carlo Simulations Applied to Uncertainty in Measurement**. In: Theory and Applications of Monte Carlo Simulations. Edited by Victor (Wai Kin) Chan. Publisher: InTech. p. 27-51, 2013.

[Dauber-2012] DAUBER, F.; SPAN, R. **Achieving Higher Accuracies for Process Simulations by Implementing the new Reference Equation for Natural Gases**. Computers & Chemical Engineering, v. 37, n. 0, p.15-21, 2012.

[Farrance-2012] FARRANCE, I.; FRENKEL, R. **Uncertainty of Measurement**: A review of the rules for calculating uncertainty components through functional relationships. Clinical Biochemistry Review, p.49-75, 2012.

[Farrance-2014] FARRANCE, I.; FRENKEL, R. **Uncertainty in Measurement**: A review of Monte Carlo simulation using Microsoft Excel for the calculation of uncertainties through functional relationships, Including uncertainties in empirically derived constants. Clinical Biochemistry Review, p. 37-61, 2014.

[Ferrero-2004] FERRERO, A. **A Method Based on Random-Fuzzy Variables for Online Estimation of the Measurement Uncertainty of DSP-Based Instruments**. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, v. 53 Issue 5, p. 1362-1369, 2004.

[GASNET-2013] GASNET. **Gás Natural**. Composição do Gás Natural Bruto, 2013. **Disponível em:** [http://www.gasnet.com.br/gasnatural/gas\\_completo.asp](http://www.gasnet.com.br/gasnatural/gas_completo.asp). **Consulta em:** 18/01/2017.

[Hawley-2013] HAWLEY, A. G.; GEORGE, D. L. **Use of Equations of State and**

**Equation of State Software Packages.** Southwest Research Institute, 2013.

[Inmetro-2013] ANP/INMETRO. **Resolução Conjunta nº 01.** 10 de junho 2013.

[Iooss-2002] IOOSS, Bertrand. **Numerical Simulation of Transit-Time Ultrasonic Flowmeters:** Uncertainties due to Flow Profile and Fluid Turbulence. *Ultrasonics*, v. 40, Issue 9, p.1009-1015, 2002.

[ISO6142-2001] INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **Gas Analysis – Preparation of Calibration Gas Mixtures – Gravimetric Method**, ISO 6142, 2001.

[Jacobsen-2000] JACOBSEN, R. T.; PENONCELLO, S.; LEMMON, E. W.; SPAN, R. **Multiparameter equations of state.** Elsevier, Amsterdam, *Experimental Thermodynamics*, v. 5, p. 849-881, 2000.

[Kacker-2007] KACKER, R.; SOMMER, K. D.; KESSEL, R. **Evolution of Modern Approaches to Express Uncertainty in Measurement.** *Metrologia: International Journal in Pure and Applied Metrology*, v. 44, n. 6, 2007.

[Kirkup-2006] KIRKUP, L. **An Introduction to Uncertainty in Measurement:** Using the GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement). Cambridge University Press; 1 ed., 2006.

[Klimeck-2000] KLIMECK, R. **Entwicklung einer Fundamentalgleichung für Erdgase für das Gas und Flüssigkeitsgebiet sowie das Phasengleichgewicht.** Ph.D. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, 2000.

[Klimeck-1996] KLIMECK, R.; SPAN, R.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, Wolfgang. **Fundamental Equation for Calorific Properties. Collecting Data and Test of Existing Equations.** Final Report to GERG W. G. 1.3, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, 1996.

[Kunz-2006] KUNZ, O.; WAGNER, W. **Software Package for the Calculation of Thermodynamic Properties from the GERG-2004 Wide-range Reference Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures.** Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, 2006.

[Kunz-2007] KUNZ, O.; KLIMECK, R.; WAGNER, W.; JAESCHKE, M. **The GERG-2004 Wide-range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures.** GERG TM15, (2007); *Fortschr. Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557* Verlag: Düsseldorf, (2007). Also available as GERG Technical Monograph 15, 2007.

[Kunz-2012] KUNZ, O.; WAGNER, W. **The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures:** An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57, 3032-3091, 2012.

[Lemmon-2006] LEMMON, E. W.; SPAN, R. **Short Fundamental Equations of**

**State for 20 Industrial Fluids.** JouRnal of Chemical and Engineering Data. 51, p. 785-850, 2006.

[Levon-2015] LEVON, LLC and URS. **Addressing Uncertainty in Oil and Natural Gas Industry Greenhouse Gas Inventories: Technical Considerations and Calculation Methods.** 2015. **Disponível em:** [http://www.api.org/~media/Files/EHS/climate-change/Addressing\\_Uncertainty.pdf](http://www.api.org/~media/Files/EHS/climate-change/Addressing_Uncertainty.pdf). **Consulta em:** 20/02/2017.

[Lunde-2001] LUNDE, P.; FRØYSA, K. **Handbook of Uncertainty Calculations: Ultrasonic Fiscal Gas Metering Stations.** The Norwegian Society for Oil and Gas Measurement. 2001.

[Modisette-2000] MODISETTE, J. L. **Equation of State Tutorial.** Pipeline Simulation Interest Group, p. 1-21, 2000.

[Moran-2011] MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios da Termodinâmica para Engenharia.** 6ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

[NFOGM-2005] NFOGM - The Norwegian Society for Oil and Gas Measurement. **Handbook of Multiphase Flow Metering.** Rev. 2, March 2005. **Disponível em:** [http://nfogm.no/wp-content/uploads/2014/02/MPFM\\_Handbook\\_Revision2\\_2005\\_ISBN-82-91341-89-3.pdf](http://nfogm.no/wp-content/uploads/2014/02/MPFM_Handbook_Revision2_2005_ISBN-82-91341-89-3.pdf). **Consulta em:** 11/11/2016.

[Oliveira-2009] OLIVEIRA, S. P.; ROCHA, A. C.; FILHO, J. T.; COUTO, P. R. G. **Uncertainty of Measurement by Monte-Carlo Simulation and Metrological Reliability in the Evaluation of Electric Variables of PEMFC and SOFC Fuel Cells.** Measurement. v. 42, Issue 10, p. 1497-1501, 2009.

[Papadopoulos-2001] PAPADOPOULOS, C. E. **Uncertainty Estimation and Monte Carlo Simulation Method.** Flow Measurement and Instrumentation. v. 12, Issue 4, p.291-298, 2001.

[Peng-1976] PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A new Two-constant Equation of State.** Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, v.15, p. 59-64, 1976.

[Pratt-2001] PRATT, R.M. **Thermodynamic Properties Involving Derivatives Using the Peng-Robinson Equation of State.** ChE Division, p.112-115, 2001.

[REFPROP] **Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties – REFPROP.** NIST Standart Reference, Database 23, Version 9.1. Applied Chemicals and Materials Division, 2013.

[Sá-2006] SÁ, F.; XAVIER, D. **Projeto de uma Plataforma Spar com Capacidade de Armazenamento.** Rio de Janeiro: UFRJ, 2006.

[Savage-1995] SAVAGE, P. E. **Spreadsheets for Thermodynamics Instruction.**

Chemical Engineering Education. University of Michigan. ChE Division, p.262-269, 1995.

[Soave-1972] SOAVE, G. **Equilibrium Constants for Modified Redlich-Kwong Equation of State**. Chemical Engineering Science, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

[Span-2001] SPAN, R. *et al.* **Multiparameter Equations of State - Recent Trends and Future Challenges**. Fluid Phase Equilibria 183:1-20, July 2001.

[Span-2003] SPAN, R. **Equations of State for Technical Applications II: Results for Nonpolar Fluids**. Int. J. Thermophys, 24, 41-109, 2003.

[Staudt-2010] STAUDT, P. B. **Nova Equação Cúbica para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Complexas Envolvendo Polímeros e Óleos**. Tese de Doutorado. Porto Alegre: UFRGS, 2010.

[TCEQ-2004] TEXAS COMMISSION ON ENVIRONMENTAL QUALITY. **Flare Waste Gas Flow Rate and Composition Measurement Methodologies Evaluation**: Work Assignment 5. Draft Report. Shell Global Solutions. 2004. **Disponível em:** [https://www.tceq.texas.gov/assets/public/implementation/air/am/contracts/reports/oth/FLARE\\_WASTE\\_GAS\\_FLOW\\_RATE.pdf](https://www.tceq.texas.gov/assets/public/implementation/air/am/contracts/reports/oth/FLARE_WASTE_GAS_FLOW_RATE.pdf). **Consulta em:** 20/02/2017.

[Tsonopoulos-1985] TSONOPOULOS, C; HEIDMAN, J. L. **From Redlich-Kwong to the Present**. Fluid Phase Equilibria, v. 24, p. 1-23, 1985.

[Upp-2002] UPP, E. L.; LANASA, P. J. **Fluid Flow Measurement: A Practical Guide to Accurate Flow Measurement**. Gulf Professional Publishing. 2ed. 2002.

[Valderrama-2003] VALDERRAMA, J. O. **The State of the Cubic Equations of State**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003.

[Watson-2000] WATSON, J. T. R. **A Review of Important Gas Flow Measurement Parameters**. Practical Developments in Gas Flow Measurement Workshop. June 2000. **Disponível em:** [http://www.tuvnel.com/\\_x90lbm/0091A1\\_52.pdf](http://www.tuvnel.com/_x90lbm/0091A1_52.pdf). **Consulta em:** 10/12/2016.

[Wei-2000] WEI, Y.S.; SADUS, R.J. **Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria**. *AIChE Journal*, v. 46, n. 1, p. 169-196, 2000.

[Xintao-2000] XINTAO, X. *et al.* **Estimation of Non-Statistical Uncertainty Using Fuzzy-set Theory**. Measurement Science and Technology, v. 11, n. 4, p.430-435, 2000.

[Zheng-2014] ZHENG, Y. **Measurement Techniques for Multiphase Flows**. Flow Measurement and Instrumentation. v. 40, p.162, 2014.